ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 NOVEMBRE 1911.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND GAUTIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE. — *Sur la pression intérieure des fluides et la détermination du zéro absolu.* Note de M. **E.-H. Amagat.**

J'ai montré dans une précédente Communication à l'Académie (3 mai 1909) (¹) que les deux fonctions $\left(T\frac{dp}{dt}-p\right)$ et $\left(\frac{p_0 v_0}{v}-p\right)$ (dites l'une et l'autre *pression intérieure*) que j'ai désignées par π et Π', sont à partir de distances moléculaires suffisamment grandes (plus grande pour Π' que pour π) en raison inverse du carré du volume.

Ces lois se manifestent déjà très nettement pour des pressions extérieures considérables (pour π notamment depuis plusieurs centaines d'atmosphères) et je les ai considérées de suite comme des lois limites devant se vérifier de plus en plus strictement, en dehors des limites de mes réseaux, le volume devenant de plus en plus grand; j'en ai donné dans la même Note une vérification aussi satisfaisante que possible, pour des pressions voisines de la pression normale, en utilisant pour cela des données expérimentales dues à M. Leduc et à M. P. Chappuis. Ces vérifications étaient relatives aux gaz : hydrogène, oxygène, azote, acide carbonique, éthylène et ammoniaque.

Depuis, M. Leduc a donné pour la fonction π de nouvelles vérifications relatives à un certain nombre d'autres gaz; ces vérifications ont été également aussi satisfaisantes qu'on pouvait le désirer.

(¹) Dans cette Note, au Tableau du bas de la page 1140, par suite d'erreur de colonne dans les calculs, il faut lire pour les valeurs de $\frac{\pi}{\Pi}$, relativement à l'éthylène : 2,536, 2,588, 2,668.

1. J'ai toujours considéré comme petites les variations de la fonction π avec la température, sous volume constant; pour cette raison que ces variations doivent s'annuler avec les écarts de la loi $\frac{dp}{dt} = \varphi(v)$ et que ces écarts sont toujours petits, dans toutes les parties des réseaux et sous toutes les pressions; il est même permis de se demander s'ils ne sont pas dus, tout au moins en grande partie, à des erreurs systématiques d'expérimentation dont on ne s'est pas rendu compte jusqu'à présent.

D'autre part, des calculs récents de M. Leduc le conduisent au contraire (17 juillet 1911) à des variations considérables de π avec la température; comme ces calculs se rapportent à des pressions voisines de la pression normale, j'ai cherché à me rendre compte des variations du coefficient de pression en utilisant les données de M. P. Chappuis relatives à l'acide carbonique et qui, précisément, comportent des limites de pression comprises entre $0^m,60$ et $1^m,30$ de mercure.

Voici les valeurs obtenues pour le coefficient de pression $\frac{dp}{dt}$ sous deux volumes constants :

Volumes constants.	Entre 17°,5 et 0°.	Entre 0° et 20°.	Entre 20° et 40°.	Entre 40° et 100°.
1,672706......	0,0022150	0,0022202	0,0022241	0,0022180
1,000000......	0,0037276	0,0037306	0,0037277	0,0037208

On voit que malgré la haute valeur exceptionnelle des données expérimentales, si l'on tient compte des erreurs possibles d'interpolation et surtout de ce que la température a été vraisemblablement rapportée au thermomètre à hydrogène et non au thermomètre à gaz idéal parfait, il est bien difficile de se prononcer sur la réalité des variations du coefficient de pression, tout au moins dans les limites du Tableau ci-dessus; et il en serait certainement de même et *a fortiori* avec des gaz plus parfaits que l'acide carbonique.

2. L'intérêt qui s'attache à cette question ressortira des considérations suivantes : Après avoir déduit de la loi de l'inverse du carré du volume, que l'action intermoléculaire $\varphi(r)$ est en raison inverse de la quatrième puissance de la distance intermoléculaire moyenne r, je me suis tout naturellement demandé si cette action ne serait pas proportionnelle au carré des masses moléculaires, ce qui entraîne qu'il en soit de même pour les pressions intérieures. Cette proportionnalité de r au carré de la masse moléculaire n'ayant pas lieu, j'en ai cherché une explication dans la

manière de concevoir la sommation de l'expression $\frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v}$ qui représente aussi la pression intérieure intermoléculaire ou plus généralement interparticulaire; cette complication paraissant pouvoir ne plus exister pour des molécules monoatomiques, j'ai fait remarquer tout l'intérêt qu'il y aurait à *examiner le cas de fluides dont la molécule est considérée comme monoatomique;* j'ai même engagé M. Leduc, dont l'habileté expérimentale consommée est bien connue, d'entreprendre spécialement dans ce but l'étude des fluides en question.

Mais d'autre part M. Leduc croit entrevoir une autre solution à la question; il pense que les pressions intérieures pourraient être proportionnelles aux carrés des masses moléculaires, si elles étaient prises, toujours sous le même volume, bien entendu, mais à des températures correspondantes; ce qui entraînerait des variations très considérables de π avec la température. Pour l'hydrogène en particulier il faudrait supposer des variations du coefficient de pression, hors de toute proportion avec celle qu'il est possible d'admettre. Il est vrai que la détermination de π pour l'hydrogène comporte des difficultés toutes spéciales, non pas tant dans l'obtention des coefficients de pression, que, et surtout, dans le choix du nombre adopté pour fixer la position du zéro absolu.

Si l'on fait le calcul en prenant le nombre 273° généralement adopté, on trouve pour valeurs de π à 0°, sous les pressions de 1^{atm} et 3^{atm} : $0^{atm},00027$ et $0^{atm},00213$, si l'on prend le nombre 273°,1 on trouve $0^{atm},00046$ et $0^{atm},00327$; avec le nombre 272°,9 la plus petite pression intérieure deviendrait négative.

La différence 0°,1 étant sensiblement de l'ordre de grandeur des différences existant entre les nombres proposés pour définir le zéro absolu, la détermination de π pour l'hydrogène paraît tout d'abord à peu près impossible; mais en y regardant de plus près, si l'on tient compte de ce fait que les deux valeurs de π pour 1^{atm} et 3^{atm}, obtenues en prenant 273°,00, suivent parfaitement la loi du carré du volume, tandis que les deux autres valeurs obtenues en prenant 273°,1 ne la suivent absolument plus, la plus petite valeur de π étant beaucoup plus modifiée que l'autre, on conclura que vraisemblablement les premières valeurs sont bonnes, et le nombre 273°,00, à peu près rigoureusement exact. Au surplus, on peut pour ainsi dire renverser la question et déterminer ce nombre par la condition qu'en partant de coefficients de pression sous 1^{atm} et 3^{atm} bien déterminés, les valeurs de π correspondantes satisfassent rigoureusement à la loi du carré du volume,

il suffira d'écrire (0,003664 et 0,01097 étant les coefficients donnés par M. Leduc) :

$$(0{,}003664\,x - 1) = (0{,}010997\,x - 3)\left(\frac{v_1}{v_3}\right)^2.$$

En répétant le même calcul avec l'azote et l'oxygène dont la petitesse des pressions intérieures exige une grande précision dans la position du zéro absolu, on trouve :

Avec l'hydrogène....................	272°,983
Avec l'azote........................	272,999
Avec l'oxygène......................	272,996

Ainsi ce mode inattendu de détermination conduit au nombre 273°,000 généralement adopté [1].

Par suite, la pression intérieure de l'hydrogène paraît parfaitement déterminée, et la difficulté que présente ce gaz, entre autres, relativement à la loi soupçonnée par M. Leduc, subsiste.

3. Du reste, voici un procédé de vérification de cette loi, qui ne nécessite ni la connaissance d'aucun coefficient de pression, ni celle de températures correspondantes, mais simplement celle de pressions et densités correspondantes, pressions et densités critiques si l'on veut.

Soient π_a et π_b les pressions intérieures de deux substances de poids moléculaire M_a et M_b, en deux points correspondants dont les pressions, volumes, densités et températures sont p_a, v_a, d_a, T_a et p_b, v_b, d_b, T_b. La fonction π étant de dimension p, on a d'après les règles générales que j'ai données

---

[1] On peut déterminer très simplement la position du zéro absolu en opérant ainsi : extrapoler linéairement les valeurs des produits pv à zéro et 100° jusqu'à l'ordonnée initiale ; on aura ainsi les ordonnées initiales $(pv)_0$ et $(pv)_{100}$; puis écrire que ces ordonnées sont proportionnelles aux températures absolues x et $x + 100$: on trouve ainsi avec l'hydrogène, l'azote et l'acide carbonique les nombres 273°,039, 273°,086, 273°,040.

Pour l'azote le résultat est pour ainsi dire identique avec celui auquel est arrivé M. D. Berthelot, dans son beau travail sur le thermomètre à gaz (également avec les nombres de M. Chappuis) par la considération du coefficient β limite.

La moyenne des trois résultats qui précèdent 273°,055 diffère peu de celle (273°,079) adoptée par M. D. Berthelot.

La petite différence avec la moyenne 272°,993 obtenue au moyen des valeurs de π et de la loi du carré du volume peut tenir à ce que les coefficients de pression de M. Leduc, quoique excellents, n'ont été calculés qu'avec quatre chiffres décimaux.

il y a longtemps,

(1) $$\frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{p_a}{p_b}.$$

Or, les pressions π_a et π_b doivent être comparées non pas sous des volumes v_a et v_b, mais sous même volume; ramenons donc la pression π_a à ce qu'elle serait, toujours à la température T_a sous le volume v_b, on aura, en désignant par π'_a cette dernière pression :

(2) $$\frac{\pi_a}{\pi_b} = \left(\frac{v_a}{v_b}\right)^2.$$

Si l'on tient compte de ce qu'on a $v_a = \frac{M_a}{d_a}$ et $v_b = \frac{M_b}{d_b}$, on tire de (1) et (2)

(3) $$\frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{p_a}{p_b}\left(\frac{M_a}{M_b}\right)^2\left(\frac{d_b}{d_a}\right),$$

et comme le rapport $\frac{\pi_a}{\pi_b}$ devant être égal à celui des carrés des masses, les masses disparaissent, il vient finalement

(4) $$\frac{p_a}{d_a^2} = \frac{p_b}{d_b^2} = \text{const.}$$

pour tous les corps suivant la loi des états correspondants.

Voici le Tableau des valeurs de $\frac{p}{d_2}$ pour un certain nombre de substances :

Hydrogène	10484	Ammoniaque	1979
Azote	379	Méthylamine	1134
Oxygène	317	Diméthylamine	918
Chlore	312	Triméthylamine	714
Oxyde de carbone	330	Éthylamine	1031
Bioxyde d'azote	259	Diéthylamine	633
Acide chlorhydrique	389	Triéthylamine	408
Bioxyde d'azote	386	Alcool méthylique	1061
Acide sulfureux	292	» éthylique	830
Acide carbonique	338	» propylique	671
Sulfure de carbone	375	» butylique	638
Éthylène	1079	Acétone	673
Benzine	517	Éther ordinaire	519
Toluène	504	Chloroforme	214

On voit que la difficulté relative à l'hydrogène subsiste ; la comparaison des autres gaz (gaz proprement dits) montre que le quotient, qui devrait

être constant, varie dans le rapport de 26 à 39, l'éthylène et l'ammoniaque exceptés, le produit moyen ne paraissant pas, du reste, sensiblement différent pour les gaz diatomiques ou triatomiques. Je dois faire remarquer, du reste, que, pour certains groupes de corps, les écarts ne sont pas plus grands (et sont même, pour quelques groupes, moins grands) en prenant la densité qu'en prenant son carré; c'est ce qui a lieu pour Az et O, Az et AzO, CO^2 et CS^2.

D'autre part, entre tous ces corps quels sont ceux *s'il y en a* dont on peut *rigoureusement* dire qu'ils suivent la loi des états correspondants. En réalité l'acide carbonique et l'éthylène sont les seuls fluides (de structure moléculaire cependant bien différente) dont on ait constaté la coïncidence de réseaux compris dans des limites étendues de température et de pression; or, précisément pour ces deux gaz, les quotients sont 344 et 1079. C'est, en dehors de l'hydrogène, la plus grande discordance du Tableau.

Il semble bien, cependant, que les pressions π prises à des températures correspondantes, ou supposées telles, se rapprochent davantage de la loi de proportionnalité aux carrés des masses, que prises à la même température. Il peut être également intéressant de remarquer que les densités critiques pour l'ensemble des gaz diatomiques et triatomiques croissent régulièrement avec la pression critique de telle sorte que (l'hydrogène excepté) le rapport de la pression au carré de la densité varie dans des limites qui ne sont pas *extrêmement* étendues; la variation de ce quotient suivant les termes de séries telles que les alcools et amines, etc., présente aussi quelque intérêt; ces conclusions sont, je crois, les seules qu'on puisse tirer de l'ensemble des données expérimentales que la Science possède actuellement.

4. Enfin je voudrais encore faire quelques remarques relativement à la nécessité signalée par M. Leduc, de modifier le terme $\frac{a}{v^2}$ de la formule de Van der Waals, afin de bien distinguer entre le rôle des fonctions π et Π'.

Dès 1894 j'ai cherché à substituer la fonction π à la pression intérieure de la formule en question, non à cause de la variation avec la température, mais parce que ce dernier terme conserve indéfiniment le même signe; je ne suis point arrivé à de bons résultats, si ce n'est pour quelques isothermes de l'hydrogène, ce qui ne présentait aucune difficulté. Mais après avoir étudié la fonction Π', je n'ai pas tardé à voir que c'est cette fonction qu'il fallait substituer et non la fonction π (Π' du reste varie avec le volume et la température). C'est même ainsi que je suis arrivé à la formule beaucoup

trop compliquée, il est vrai, qui représente bien l'ensemble du réseau de l'acide carbonique, état gazeux, état liquide et courbe de saturation. J'ai du reste montré depuis, très simplement, que si l'on prend comme définition de la pression intérieure à introduire dans l'équation d'état, *la pression par unité de surface qu'il faudrait ajouter à la pression extérieure pour amener le volume du fluide au volume qu'il occuperait s'il était gaz parfait*, on arrive précisément à retrouver l'expression ci-dessus de Π', à laquelle j'avais été conduit comme conséquence de la théorie du viriel (12 février 1906). Pour distinguer cette pression de la pression π, je l'ai appelée *pression intérieure totale;* la pression π n'est en effet qu'une partie de Π', elle devait lui être égale d'après les idées généralement reçues; en réalité, la différence expérimentale $\Pi' - \pi$ atteint plusieurs milliers d'atmosphères dans la limite de mes réseaux.

Il y a là une difficulté dont j'ai proposé deux solutions que je rappellerai en deux mots. Si l'on considère l'énergie moléculaire comme fonction de la température seule, ainsi qu'on le fait généralement, la pression π se réduit à l'expression $\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}$, et la pression intérieure totale comprend en plus un second terme ($\Pi' - \pi$). Ce sont les lois que suit cette dernière fonction qui m'ont conduit à l'hypothèse des atmosphères de fluide parfait que j'ai développée dans ma Note du 24 mai 1909. Cette hypothèse a pour elle que toutes les conséquences qui en résultent sont vérifiées dans tous leurs détails par les données expérimentales. Mais on peut concevoir aussi que cette fonction ($\Pi' - \pi$) corresponde à une variation de l'énergie avec le volume; alors la pression intérieure totale Π' se réduirait à la pression intermoléculaire $\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}$ et c'est de cette pression qu'il faudrait comparer la valeur aux carrés des masses.

Ce que je désire faire remarquer en terminant, c'est que les deux fonctions π et Π' suivant l'une et l'autre à partir d'une distance intermoléculaire suffisante, la loi de l'inverse des carrés des volumes, quelle que soit l'hypothèse adoptée, $\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}$ devant avoir les dimensions de $\frac{1}{v^2}$, on retombe dans l'un comme dans l'autre cas sur ce résultat que $\varphi(r)$ est en raison inverse de la quatrième puissance de la distance moyenne intermoléculaire.

M. **Bigourdan** fait hommage à l'Académie du Tome III (1re Partie) de ses *Observations de nébuleuses*, et s'exprime ainsi :

Ce volume renferme les observations relatives aux nébuleuses des heures IX, X et XI d'ascension droite.

L'ensemble du travail est poursuivi depuis 1884, et son impression, commencée en 1890 (*Observations* de Paris de 1884), approche aujourd'hui de sa fin : il ne reste à paraître, avec l'*Introduction*, que les mesures des nébuleuses des heures XII et XIII [1].

L'aboutissement prévu et poursuivi de ces observations est la formation d'un *Catalogue général* de positions précises de nébuleuses, du moins de celles qui sont observables à Paris, avec les moyens d'observation dont j'ai disposé.

Pour les nébuleuses australes, il en est encore un assez grand nombre dont les positions sont fort incertaines, malgré les travaux entrepris par MM. E.-E. Barnard, S.-W. Burnham, H.-A. Howe, J.-G. Porter, etc., et par les astronomes de L. Mc Cormick Observatory. Un observateur qui pourrait explorer le ciel austral, ne fût-ce que jusque vers — 35°, ferait un travail très utile en déterminant les nébuleuses signalées et dont les positions sont encore mal connues; d'ailleurs, il est probable que, chemin faisant, il en découvrirait de nouvelles.

On sait que la plupart des nébuleuses ne peuvent être mesurées que différentiellement, par rapport à des étoiles de comparaison voisines. La formation du Catalogue que j'ai entrepris exige donc la recherche préalable des positions précises de ces étoiles de comparaison, recherche qui est déjà commencée.

En général, je n'ai pas déterminé différentiellement les positions de celles de ces étoiles qui sont mal connues, parce qu'elles se trouveront dans le Catalogue photographique international; là, leurs positions seront des plus sûres, et déduites d'ailleurs d'observations contemporaines de mes mesures différentielles de nébuleuses.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur une classe très étendue de systèmes triple-orthogonaux*. Note de M. C. GUICHARD.

Je rappelle d'abord la définition des réseaux singuliers à deux indéterminées [*Sur les problèmes de Géométrie* (*Comptes rendus*, 1er semestre 1904)].

Le réseau décrit par un point $M(X_1, X_2, \ldots, X_p)$ est dit n fois singuliers

(1) Pour plus de détails, voir *Comptes rendus*, t. **143**, 31 décembre 1906, p. 1216.

du côté des u, si l'on a

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} \sum\left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)^2=0, \quad \sum\left(\frac{\partial^2 X}{\partial u^2}\right)^2=0, \quad \ldots, \quad \sum\left(\frac{\partial^n X}{\partial u^n}\right)^2=0, \quad \sum\left(\frac{\partial^{n+1} X}{\partial u^{n+1}}\right)^2\neq 0, \\ \sum \frac{\partial X}{\partial u}\frac{\partial X}{\partial v}=0, \quad \sum\left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)^2\neq 0. \end{array}\right.$$

Si l'on désigne par $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_p$ les paramètres normaux de la première tangente ; par $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_p$ ceux de la seconde, on aura les équations suivantes, qui sont en somme équivalentes aux équations (1) :

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l} \Sigma\xi^2=0, \quad \sum\left(\frac{\partial \xi}{\partial u}\right)^2=0, \quad \ldots, \quad \sum\left(\frac{\partial^{n-1}\xi}{\partial u^{n-1}}\right)^2=0, \quad \sum\left(\frac{\partial^n \xi}{\partial u^n}\right)^2\neq 0, \\ \Sigma\xi\eta=0, \quad \Sigma\eta^2\neq 0. \end{array}\right.$$

On a pour tous les réseaux des équations de la forme

$$(3)\qquad \frac{\partial\xi}{\partial v}=n\eta, \qquad \frac{\partial\eta}{\partial u}=m\xi.$$

En différentiant les équations (2) et (3), on en déduit facilement les résultats suivants. On a

$$(4)\qquad \sum\frac{\partial^\alpha\xi}{\partial u^\alpha}\frac{\partial^\beta\xi}{\partial u^\beta}=0 \qquad \left(\begin{array}{l}\alpha\\ \beta\end{array}=0, 1, 2, \ldots, n\right),$$

sauf pour la combinaison $\alpha=n, \beta=n$;

$$(5)\qquad \Sigma\eta\frac{\partial^\alpha\zeta}{\partial u^\alpha}=0 \qquad (\alpha=0, 1, 2, \ldots, n).$$

(La dérivée d'ordre 0 de ξ doit être remplacée par ξ.)

Enfin on a une relation de la forme

$$(6)\qquad \frac{\partial^{\alpha+1}\xi}{\partial u^\alpha\,\partial v}=B\eta+A_0\xi+A_1\frac{\partial\xi}{\partial u}+\ldots+A_{\alpha-1}\frac{\partial^{\alpha-1}\xi}{\partial u^{\alpha-1}}.$$

On sait (*loc. cit.*) qu'un tel réseau ne peut exister que si

$$p\geqq 2n+2$$

et que ces réseaux se déduisent facilement des réseaux O dans un espace de même ordre.

Cela posé, je prends un tel réseau dans l'espace d'ordre minimum ; soit $M(X_1, X_2, \ldots, X_{2n+2})$ les coordonnées du point décrivant. Je consi-

dère le point $N(Y_1, Y_2, \ldots, Y_{2n+2})$ dont les coordonnées sont :

$$(7) \qquad Y_i = X_i + p_1\xi_i + p_2\frac{\partial\xi_i}{\partial u_1} + \ldots + p_n\frac{\partial^{n-1}\xi_i}{\partial u^{n-1}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, 2n+2),$$

$p_1, p_2, \ldots, p_n$ étant des fonctions arbitraires de u, v et d'une troisième variable w.

En différentiant les formules (7) et en tenant compte des formules (6), on a des expériences de la forme

$$(8) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial Y_i}{\partial u} = P_0\xi_i + P_1\dfrac{\partial\xi_i}{\partial u} + \ldots + P_n\dfrac{\partial^n\xi_i}{\partial u^n}, \\ \dfrac{\partial Y_i}{\partial v} = Q\eta_i + Q_0\xi_i + \ldots + Q_{n-2}\dfrac{\partial^{n-2}\xi_i}{\partial u^{n-2}}, \end{cases}$$

où les P_i et Q sont des fonctions de u, v, w. On en déduit

$$(9) \qquad \sum_1^{2k+2} dY_i^2 = P_n^2\sum\left(\frac{\partial^n\xi_2}{\partial u^n}\right)^2 du^2 + Q^2\sum\eta^2\,dv^2.$$

Je prends maintenant, comme dans ma Note du 19 juin, une courbe k fois isotrope dans un espace d'ordre $2k+1$. Soient $(X'_1, X'_2, \ldots, X'_{2k+1})$ les coordonnées du point décrivant que je suppose fonctions de la variable w; je désigne par x'_1, x'_2, x'_{2k+1} les paramètres directeurs de la tangente à la courbe et je pose

$$(10) \qquad Y'_i = X'_i + q_1x'_1 + q_2\frac{dx'_1}{dw} + \ldots + q_k\frac{d^{k-1}x'_1}{dw^{k+1}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, 2k+1),$$

où $q_1, q_2, \ldots, q_k$ sont des fractions arbitraires de u, v, w.

J'aurai (Note du 19 juin)

$$(11) \qquad \Sigma\, dY_i'^2 = q_k^2 W^2\,dw^2,$$

donc

$$(12) \qquad \sum dY_i^2 + \sum dY_i'^2 = du^2\,P_n^2\sum\left(\frac{\partial^n\xi}{\partial u^n}\right)^2 + dv^2 Q^2\sum\eta^2 + dw^2 q_k^2 a W^2.$$

J'effectue sur les $2(n+k)+3$ coordonnées Y_i et Y'_i une substitution orthogonale à coefficients constants.

Soient $Z, Z_1, \ldots, Z_{2(n+k)+3}$ les nouvelles coordonnées.

J'aurai encore

$$(13) \qquad \sum dZ^2 = du^2\,P_n^2\sum\left(\frac{d^k\xi}{du_2^k}\right)^2 + dv^2 Q^2\sum\eta^2 + dw^2 q_k^2 W^2.$$

Maintenant je détermine $p_1, p_2, \ldots, p_n, q_1, q_2, \ldots, q_k$ par les $n+k$ équations du premier degré :

$$(14)\qquad Z_1 + i Z_2 = 0, \quad Z_3 + i Z_4 = 0, \quad \ldots, \quad Z_{2(n+k)-1} + i Z_{2(n+k)} = 0;$$

il restera alors

$$dZ^2_{2(n+k)+1} + dZ^2_{2(n+k)+2} + dZ^2_{2(n+k)+3} = H_1^2\, du^2 + H_2^2\, dv^2 + H_3^2\, dw^2.$$

Le point qui a pour coordonnées $Z_{2(n+k)+1}$, $Z_{2(n+k)+2}$, $Z_{2(n+k)+3}$ décrit bien un système triple-orthogonal.

Remarque I. — On peut supposer $n = 0$; $p_1, p_2, \ldots, p_n$ sont nuls. On a simplement

$$Y_1 = X_1, \qquad Y_2 = X_2.$$

On devra prendre pour X_1 et X_2 les coordonnées d'un réseau orthogonal plan. On a bien encore une relation de la forme (9). On peut de même supposer $k = 0$; $q_1, q_2, \ldots, q_n$ sont nuls; on aura

$$Y'_1 = X'_1.$$

On prendra pour X'_1 une fonction arbitraire de w. On a bien encore une relation de la forme (11).

Remarque II. — Si des relations (14) on pouvait déduire une relation linéaire entre les y_i nuls, cette relation serait nécessairement isotrope; cela reviendrait en somme à diminuer n d'une unité; même remarque en ce qui concerne les y'_i. Si donc on veut éviter ces réductions, il faut supposer

$$(15)\qquad n + k \leq 2n + 2 \quad \text{et} \quad n + k \leq 2k + 1.$$

Par conséquent, si C est donné, n devra prendre les valeurs

$$k - 2, \quad k - 1, \quad k, \quad k + 1.$$

On obtient ainsi quatre types de systèmes triple-orthogonaux. Ces divers types possèdent des propriétés bien distinctes, au point de vue de la transformation de Laplace.

Remarque III. — On démontre, comme dans ma Note du 19 juin, que si $k = 1$, les courbes $u =$ const., $v =$ const. sont des courbes planes. De même, si $k = 2$ et si les X'_i sont des constantes, les courbes $u =$ const., $v =$ const. sont des courbes sphériques.

Enfin, si $n = 1$ et si les X_i sont des constantes, les surfaces $W =$ const. sont des sphères.

Remarque IV. — En prenant un second système $X'_1, X'_2, \ldots, X'_{2k_1+2}$ qui dépend de deux indéterminées u_1 et v_1 et qui est n_1 fois singulier du côté de u_1 et en posant

$$Y'_i = X'_i + p'_1 \xi'_i + p'_2 \frac{\partial \xi'_i}{\partial u_1} + \ldots + p'_{n_1} \frac{\partial^{n_1-1} \xi'_i}{\partial {u_1}^{n_1-1}},$$

on aura une relation de la forme

$$(16) \qquad \Sigma\, dY_i^2 + \Sigma\, dY_i'^2 = H\, du^2 + L\, dv^2 + H_1\, du_1^2 + L_1\, dv_1^2.$$

J'effectue sur les $2(n + n_1) + 4$ coordonnées Y_i, Y'_i une substitution orthogonale à coefficients constants. Soient $Z_1, Z_2, \ldots, Z_{2(n+n_1)+4}$ les nouvelles coordonnées. J'aurai encore

$$(17) \qquad \Sigma\, dZ^2 = H\, du^2 + L\, dv^2 + H_1\, du_1^2 + L_1\, dv_1^2.$$

Cela posé, je détermine $p_1, p_2, \ldots, p_n$; $p'_1, p'_2, \ldots, p'_{n_1}$ par les $n + n_1$ équations du premier degré :

$$(18) \qquad Z_1 + i Z_2 = 0, \qquad Z_3 + i Z_2 = 0, \qquad \ldots, \qquad Z_{2(n+n_1)-1} + i Z_{2(n+n_1)} = 0;$$

il restera alors

$$dZ^2_{2(n+n_1)+1} + dZ^2_{2(n+n_1)+2} + dZ^2_{2(n+n_1)+3} + dZ^2_{2(n+n_1)+4} = H\, du^2 + L\, dv' + H_1\, du_1^2 + L_1\, dv_1^2.$$

On a ainsi un système complètement orthogonal dans l'espace à quatre dimensions. Ce système dépend de deux fonctions arbitraires de deux variables.

M. **Émile Picard** fait hommage à l'Académie d'une *Introduction à la théorie des équations intégrales*, par Trajan Lalesco, Ouvrage dont il a écrit la *Préface*.

M. **R. Zeiller** fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : *Étude sur le* Lepidostrobus Brownii, qui est inséré au Tome 52 des *Mémoires de l'Académie* en cours de publication.

CORRESPONDANCE.

M. **Émile Picard** adresse des remercîments à l'Académie, qui lui a décerné le prix *Jean Reynaud*.

M. **Béhal** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Chimie, par le décès de M. *Troost*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éléments de la théorie des intégrales abéliennes*, par M. Tikhomandritzky. (Présenté par M. Émile Picard.)

2° *Jérusalem sous terre. Les récentes fouilles d'Ophel*, décrites par H. V.

3° *Les anciennes lignes de rivage du Sahel d'Alger*, par M. de Lamothe. (Présenté par M. P. Termier.)

4° L. de Launay. *La géologie et les richesses minérales de l'Asie.* (Présenté par M. Termier.)

5° *La sépulture néolithique de Belleville, à Vendrest (Seine-et-Marne)*. Rapport général par M. Marcel Baudouin. (Présenté par M. Guyon.)

SPECTROSCOPIE. — *Sur les conditions de la production du spectre de Swan et sur ce qu'on peut en conclure relativement aux comètes qui possèdent ce spectre*. Note de M. **J. Meunier**.

J'ai démontré (*Comptes rendus*, t. 152, séance du 19 juin 1911), p. 1760, que le spectre de Swan, caractéristique des hydrocarbures, se forme dans la nappe d'allumage de la flamme, zone dans laquelle la proportion de gaz combustible n'est pas plus grande que la limite supérieure d'inflammabilité, soit 33 pour 100. J'aurais pu ajouter que, dans les parties où cette proportion est dépassée, la flamme fournit un spectre continu, qui est celui des flammes blanches et de l'incandescence des corps solides, alors même que cette

incandescence est produite par la combustion convergente (*Comptes rendus*, t. 150, p. 782). *Le spectre de Swan est donc essentiellement un spectre d'oxydation et de combustion explosive.* Les expériences suivantes, simples et rapides, que chacun pourra répéter, ne laissent aucun doute à cet égard. J'ai été conduit à les imaginer en poursuivant mon étude sur la combustion des gaz.

En ouvrant graduellement une prise d'air d'un bec Bunsen ordinaire, on obtient une flamme bleue, à l'intérieur de laquelle on remarque un cône de couleur plus foncée, bleu verdâtre, qui devient d'autant plus petit, mais d'autant plus vif qu'on donne plus d'air. J'ai établi, au moyen de mon appareil à limite d'inflammabilité (*Comptes rendus*, t. 145, p. 152), que la proportion de gaz dans ce même cône devait être de 33 pour 100 pour que la flamme restât stable, et que, si l'on descendait à une proportion plus faible, il fallait que la vitesse de sortie à l'orifice du bec fût plus grande que la vitesse d'inflammation du mélange. Celle-ci croît très rapidement en même temps que la teneur en combustible décroît; elle est maxima pour la proportion de 19 à 20 pour 100 de gaz d'éclairage. Une courbe, que je ne puis reproduire ici, rend bien compte de l'allure de ce phénomène.

Quand on examine le cône intérieur bleu verdâtre du bec Bunsen, dont la prise d'air est très ouverte, on remarque que la pointe du cône tend à s'abaisser pour rentrer dans l'intérieur du bec et rebondit par l'afflux du courant gazeux ascendant. Cette pointe paraît donc « danser » sur une hauteur de quelques millimètres. J'ai réussi à allonger à volonté ce mouvement oscillatoire, en munissant le bec Bunsen d'une cheminée de verre et en diminuant l'orifice de sortie du gaz, tout en conservant la même prise d'air; il s'ensuit qu'il se forme dans le bec des mélanges à moins de 30 pour 100 de gaz, qui sont explosifs, s'allument avec détonation, mais ne descendent pas plus bas que la cheminée de verre et ne pénètrent pas dans le bec. Je démontre ainsi instantanément que la vitesse d'inflammation croît avec l'abaissement de la teneur en gaz, ainsi que je viens de l'indiquer, car les explosions se succèdent d'autant plus rapidement dans la cheminée de verre que je donne plus d'air, et la remplissent de leur lueur bleu verdâtre, avec des stries plus foncées qui, dans l'obscurité, rappellent, jusqu'à un certain point, celles qu'on observe dans les tubes de Geissler. Ce sont des nappes d'allumage, et j'ai bien là la combustion explosive.

Or, au spectroscope, cette lueur d'explosion donne sur toute sa longueur le spectre de Swan, tandis que la flamme bleue extérieure du bec Bunsen ne donne absolument aucune bande, mais un spectre bleuâtre continu [1]. Je vais plus loin dans mes expé-

---

[1] C'est dans cette partie de la flamme, au-dessus de la nappe d'allumage, qu'on aperçoit les raies caractéristiques des métaux, avec ceux de leurs composés qui les donnent. Aux observations anciennes et connues de tous, il convient d'ajouter la récente observation de MM. Lecoq de Boisbaudran et A. de Gramont dans leurs

riences. Au lieu de constituer la cheminée de verre par un tube unique, je soude un deuxième tube au premier, obliquement ou rectangulairement, peu importe ; les deux extrémités restant ouvertes, je place une petite flamme, pour l'allumage du mélange explosif, à l'une d'elles ; l'explosion a lieu et vient sortir par l'autre extrémité sous la forme d'un jet bleu pâle qui s'allonge au dehors en présentant cette série de renflements et de rétrécissements qu'on observe à la bouche des armes à feu. Quoique beaucoup plus pâle que la flamme extérieure du Bunsen, dont je viens de parler, elle présente très nettement les bandes de Swan.

Le spectre de Swan caractérise donc la combustion explosive et il indique non seulement la présence des hydrocarbures, mais aussi celle du comburant, l'oxygène. Il s'ensuit qu'il faut conclure à la présence de l'oxygène dans les comètes où le spectre de Swan a été observé, par suite aussi à la formation des mélanges explosifs. Les gaz combustibles, qui proviennent de l'intérieur de l'astre, se dégagent d'une manière irrégulière, ainsi que le témoignent les changements d'apparence des jets, de la chevelure, du noyau ; cela est du reste facile à concevoir par analogie avec les phénomènes volcaniques terrestres ; on aura donc, *par suite des variations de proportions*, des flammes blanches, donnant des spectres continus, ayant à leur base une nappe d'allumage bleue, qui fournira plus ou moins nettement le spectre de Swan, comme cela s'observe à la base d'un bec de gaz « papillon », puis des mélanges explosifs qu'on pourra surprendre, donnant des bandes de Swan plus nettes, et capables de provoquer l'éclatement de l'astre et la déviation de sa trajectoire primitive.

Je ferai observer en terminant qu'à la base de la flamme papillon, on aperçoit parfois des raies parasites, qui proviennent non pas du combustible, mais du comburant ; l'air, en pénétrant dans la flamme, entraîne avec lui des corpuscules, des filaments de l'atmosphère ambiante, qui produisent la raie du sodium, ainsi que celles du calcium et du potassium, mais moins nettes. Les raies analogues dans le spectre des comètes pourraient donc provenir de corpuscules et de débris solides dans l'atmosphère de la surface.

---

remarquables recherches sur le spectre du glucinium (*Comptes rendus*, t. 153, 31 juillet 1911, p. 319) : les bandes verte β et bleue α de ce métal, reconnues autrefois par M. de Boisbaudran dans le spectre d'étincelle, ainsi que la bande indigo γ, beaucoup plus facile à obtenir par la photographie, se montrent « bien développées et intenses » dans la flamme bleue du chalumeau oxyacétylénique ; mais, comme M. de Gramont a bien voulu me l'écrire, « dans l'enveloppe immédiate du cône bleu et au-dessus du spectre de Swan ». Cette précision est, on le voit, des plus nettes.

ÉLECTRICITÉ. — *Interrupteur de bobine d'induction constitué par l'arc primaire.* Note de M. A. GUILLET, présentée par M. G. Lippmann.

1. Le *Wehnelt* permet de produire les variations de flux nécessaires au fonctionnement de la bobine de Ruhmkorff, sans avoir à recourir à un moteur déplaçant un contact dont le rôle est de fermer et d'ouvrir périodiquement le circuit inducteur. On peut satisfaire à cette même condition sans changer la nature des électrodes des *interrupteurs ordinaires* et sans avoir à employer, comme dans le cas du Wehnelt, une force électromotrice d'excitation relativement grande.

2. *Expérience.* — Versons dans un verre un peu de mercure et par-dessus une couche d'alcool. Fermons le vase au moyen d'un bouchon livrant passage à une électrode de graphite, qu'une vis micrométrique permet d'approcher du mercure jusqu'à ce que l'extrémité de l'électrode coïncide avec son image. Le charbon étant pris comme anode et le mercure comme cathode, il suffit de fermer le circuit inducteur pour que la bobine fonctionne spontanément et avec régularité. Selon la puissance des étincelles à produire on utilisera une force électromotrice d'excitation comprise entre 10 et 40 volts par exemple; le courant apparent d'excitation est alors d'environ 5 ampères. Le secteur à 110 volts peut également être utilisé avec un courant apparent variant, selon les cas, de 1 à 3 ampères.

Les deux conditions suivantes doivent être réalisées :

Il faut : 1° que le condensateur de Fizeau soit en place;
2° Que la self-induction du circuit dérivé soit très faible.

L'auto-ruption cesse en effet immédiatement dès que, par le jeu d'une clef auxiliaire, le condensateur est mis hors la dérivation ou lorsque quelques spires de fil sont introduites dans la dérivation; elle reprend son régime dès que, par la manœuvre inverse, on revient aux conditions premières.

3. L'atmosphère du vase peut être constituée par de la vapeur d'alcool, de l'hydrogène ou du gaz d'éclairage, etc., mais, si le milieu voisin du point d'interruption est de l'air, l'appareil refuse de fonctionner. A l'anode de charbon on peut substituer une cathode de fer ou encore utiliser des électrodes conductrices quelconques. Avec le cuivre, l'étincelle d'induction est particulièrement puissante. Si l'auto-rupteur doit jouer pendant longtemps sous forte tension, il est bon de le refroidir; le plus souvent, il suffit d'en-

tourer étroitement le charbon d'un serpentin en cuivre à spires jointives, dans lequel circule un courant d'eau.

4. On conçoit que si l'arc primaire prend un régime *analogue* au second régime étudié par M. Blondel [1] à propos de l'arc de Dudell, les étincelles du secondaire se produiront au moment où l'arc s'éteint et se rallume. L'étude de l'auto-rupteur devrait être faite à l'oscillographe, mais on peut enregistrer la fréquence des étincelles, et suivre l'influence des divers facteurs de l'appareil (force électromotrice, nature des électrodes, nature de l'atmosphère de l'arc, liquidité du mercure, etc.), en reliant aux bornes d'un électro Deprez les extrémités d'une couronne de spires entourant le corps de la bobine. Il est à remarquer que, si l'on assimile à un arc la coupure du primaire de la bobine de Ruhmkorff, la disposition électrique de ses circuits ne diffère de celle des circuits de l'arc chantant, employé à la production d'oscillations électriques, que sur le point suivant : dans la bobine, la self-induction du circuit d'alimentation est grande et comporte un noyau de fer, et de plus l'induction est due aux variations de l'intensité du courant d'alimentation liées au régime de l'arc, au lieu d'être due, comme dans l'appareil de Poulsen, aux variations du courant dont le circuit dérivé est le siège.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les différences de potentiel de contact apparentes entre un métal et des solutions électrolytiques.* Note de M. **J. Guyot**, présentée par M. E. Bouty.

On sait que si l'on ionise l'air entre deux plateaux de natures différentes formant les armatures d'un condensateur, il s'établit entre eux une différence de potentiel égale à leur différence de potentiel de contact apparente. J'ai appliqué la même méthode à la mesure des différences de potentiel au contact d'un métal et d'un électrolyte.

Le plateau métallique était constitué par une toile métallique dorée, disposée au-dessus d'une solution saline reliée à l'électromètre par une *électrode réversible*, par rapport au cation (électrode de 1re espèce) ou par rapport à l'anion (électrode de 2e espèce). Une préparation de polonium, qui m'a été obligeamment prêtée par

(1) M. Blondel, *Bulletin des séances de la Société française de Physique*, année 1905, pages 464 à 474.

Mme Curie, permettait d'ioniser l'air compris entre les deux armatures du condensateur métal-solution.

En opérant avec une toile métallique ayant suffisamment *vieilli*, on constate que la différence de potentiel apparente varie avec le temps, d'abord très vite, puis plus lentement, pour tendre au bout de 20 à 30 minutes vers une limite qui peut se maintenir très longtemps, qui se retrouve toujours la même et qui est, par suite, caractéristique de la cellule étudiée. *C'est cette limite que j'ai choisie comme valeur de la différence de potentiel apparente.*

Les mesures ont porté sur des solutions de nitrate d'argent, des solutions cupriques et des solutions de chlorures alcalins. Si l'on porte en abscisses les logarithmes (décimaux) des concentrations (en ions positifs quand l'électrode est de première espèce, en ions négatifs quand l'électrode est de seconde espèce), et en ordonnées les différences de potentiel apparentes, les résultats sont les suivants :

1° Pour des concentrations qui ne dépassent pas 1/10 d'ion-gramme par litre, la courbe est rectiligne, d'où il résulte que *les différences de potentiel apparentes varient proportionnellement aux logarithmes des concentrations*.

2° Le Tableau suivant donne les valeurs obtenues pour les coefficients angulaires des portions rectilignes :

Premier cas.

(La solution est reliée à l'électromètre par une électrode réversible par rapport au cation).

Nature de l'électrolyte.	$\frac{\Delta V}{\Delta \log c}$.
NO^3Ag	+0,0525
SO^4Cu	+0,0250
$(NO^3)^2Cu$	+0,0187

Deuxième cas.

(La solution est reliée à l'électromètre par une électrode réversible par rapport à l'anion) (électrode au calomel).

Nature de l'électrolyte.	$\frac{\Delta V}{\Delta \log c}$.
HCl	−0,0525
KCl	−0,053
NaCl	−0,053
LiCl	−0,0525
NH^4Cl	−0,054

Nous avons pris ici pour les concentrations en ions $\overset{++}{Cu}$ dans les solutions de nitrate de cuivre le produit des concentrations en molécules par les coefficients d'ionisation $\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$. Or la dissociation électrolytique du nitrate de cuivre est possible de plusieurs façons ; les concentrations *calculées* en ions $\overset{++}{Cu}$ sont donc très incertaines, et l'incertitude se reporte sur la valeur correspondante $d\frac{\Delta V}{\Delta \log c}$.

Par suite, si l'on écarte le chiffre +0,0187, relatif au nitrate de cuivre,

on voit par l'examen du Tableau précédent que *le coefficient angulaire de la portion rectiligne de la courbe est égal à* $\pm \frac{0^{v},053}{p}$. Le coefficient angulaire est positif pour des électrodes de première espèce, négatif pour des électrodes de seconde espèce; il est inversement proportionnel à la valence p de l'ion que peut livrer l'électrode à la solution; enfin, pour des électrodes qui peuvent donner des ions de même signe et de même valence, il est indépendant de la nature chimique de ces électrodes.

Cette loi se dégage d'une manière particulièrement nette de la comparaison des courbes obtenues avec des solutions de chlorure cuivrique reliées à l'électromètre, soit par des électrodes de cuivre, soit par des électrodes au calomel. Dans le cas d'électrodes de cuivre, la courbe — en fonction des logarithmes des concentrations *en molécules* — est une droite de coefficient angulaire

$$+0,0175;$$

au contraire, dans le cas d'électrodes au calomel, c'est une droite de coefficient angulaire

$$-0,0375.$$

Dans les deux cas, les résultats sont de signes contraires, l'un étant sensiblement double de l'autre.

3° Il résulte de ces lois que les différences de potentiel, apparentes entre la toile métallique et des solutions électrolytiques reliées à l'électromètre par des électrodes réversibles, sont données par l'expression

$$V = V_0 \pm \frac{0,053}{p} \log c.$$

Or on sait que la force électromotrice d'une pile à un liquide dans lequel plongent deux électrodes réversibles, est donnée par la formule d'Helmholtz :

$$E = E_0 + \frac{RT}{\varepsilon p} \log_e c \qquad (\varepsilon = 96540 \text{ coulombs}),$$

qui, à la température ordinaire, peut se mettre sous la forme

$$E = E_0 \pm \frac{0,0576}{p} \log_{10} c.$$

En tenant compte des erreurs d'expérience, il semble donc que la formule d'Helmholtz soit applicable aux chaînes qui font l'objet de cette Note et dont je poursuis actuellement l'étude.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la quantité d'émanation du radium dégagée par l'une des sources de Colombières-sur-Orb (Hérault).* Note de MM. **Jacques Danne** et **Victor Crémieu**, présentée par M. E. Bouty.

Nous nous sommes proposé de déterminer la teneur en émanation du radium des gaz qui se dégagent en abondance aux griffons des sources de Colombières-sur-Orb (Hérault). Ces sources, au nombre de trois, s'échappent d'un massif constitué principalement par des schistes cériciteux granulitisés.

Les dosages d'émanation ont été effectués sur place, avec un électroscope convenablement étalonné au moyen d'une solution titrée de bromure de radium, et au laboratoire où l'on utilisait le dispositif de mesure électrométrique habituel.

Les chiffres qui suivent représentent la quantité d'émanation, exprimée en milligrammes-minute, contenue dans 10^l de gaz dégagés spontanément au moment de leur prélèvement au griffon :

Gaz de la source Gasseng..................	0,9
Gaz de la source Cabanel..................	0,3
Gaz de la source Crémieu..................	0,2

Ces gaz sont donc nettement radioactifs ; nous avons vérifié que cette radioactivité était due à la présence de l'émanation du radium.

La source Crémieu présente un intérêt spécial en raison de la quantité de gaz dégagés.

Le débit gazeux moyen est d'environ $0^l,5$ à la seconde, soit 43000^l par 24 heures.

La quantité d'émanation dégagée atteint donc 860 milligrammes-minute par 24 heures. Ce chiffre est tout à fait remarquable.

La source Crémieu se comporte comme une véritable *mine d'émanation*.

Il convient de comparer ces résultats à ceux qu'on obtient en utilisant les déterminations effectuées sur d'autres sources thermales ; le Tableau suivant donne une idée générale des résultats auxquels on est conduit [1] :

---

[1] Les données qui ont servi à l'établissement de ce Tableau sont extraites d'un très intéressant Mémoire publié par M. Moureu (*Revue scientifique*, juillet 1911).

Sources (gaz).	Teneur en émanation exprimée en milligr.-minute dans 10 litres de gaz à l'émergence.	Débit gazeux par 24 heures (en litres).	Quantité totale d'émanation dégagée en 24 heures (en milligr.-minute).	Teneur en CO^2 en pour 100.
Ax (Viguerie).............	2,3	1530	352	Néant
Bains-les-Bains (Savonneuse)	3,5	14	4,9	Traces
Bourbon-Lancy (Lymbe)...	2	1500	300	2,8
Eaux-Bonnes (Vieille)......	0,5	30	1,5	Néant
La Chaldette..............	12,8	46	59	2,75
Luxeuil (Bains des Dames).	1,2	63	7,6	0,83
Maizières (Romaine).......	1,4	50	7	1,7
Plombières (Vauquelin)....	11,8	48	56,7	Traces
Colombières (Crémieu).....	0,2	43000	860	95

Les gaz de la source Crémieu sont constitués principalement par de l'acide carbonique (environ 95 pour 100). Ce fait est particulièrement intéressant; on peut en effet éliminer très facilement l'acide carbonique par des procédés physiques ou chimiques; le faible résidu gazeux contient la totalité de l'émanation.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une relation générale entre les propriétés physiques des corps : application aux densités.* Note de M. G. **Ter Gazarian**, présentée par M. Georges Lemoine.

La question de la comparaison des corps chimiques entre eux n'est pas encore résolue d'une manière satisfaisante, car la comparaison faite soit à la température de la glace fondante, soit à la température d'ébullition sous la pression normale, ne permet pas de trouver une relation générale traduisant avec exactitude le rapport entre les données de même catégorie de divers corps. D'autre part, l'équation d'état de M. Van der Waals n'exprime pas les faits d'expériences avec une précision suffisante, comme les travaux d'un grand nombre de savants l'ont montré.

Il y a quelques années, en étudiant les densités des liquides à diverses températures, j'ai trouvé que si l'on compare les homologues à *des températures également éloignées de leurs températures critiques*, pour passer de la densité de l'un d'entre eux à celle d'un autre, on peut se servir de la relation fort simple [1] $d = \delta + n\alpha$, où δ est la densité des corps pris comme terme

(1) *Journ. Chim. phys.*, t. IV, 1906, p. 140, et t. VII, 1909, p. 273.

de comparaison, d celle du corps comparé, α un coefficient et n le nombre de degrés dont les températures auxquelles correspondent δ et d, sont éloignées des températures critiques respectives. Il était donc naturel d'aller plus loin et de voir si une relation analogue ne serait pas applicable à tous les corps chimiques indépendamment des groupes auquels ils appartiennent. Après une longue étude, j'ai pu établir que les densités des corps à l'état liquide, les coefficients de viscosité, les hauteurs d'ascension capillaire, le diamètre rectiligne de Cailletet et Mathias (les moyennes des nombres de densité du liquide et de la vapeur saturée) et la chaleur latente de vaporisation, calculée par M. le docteur Mills d'après les données de M. Young et de ses collaborateurs, obéissent à une loi générale qu'on peut formuler de la manière suivante :

A des températures également éloignées des températures critiques respectives, les quotients des nombres représentant chacune de ces propriétés pour deux corps quelconques varient linéairement avec la température.

Soient donc t_1 la température à laquelle l'une de ces propriétés d'un corps quelconque est représentée par S_1 et t'_1 celle à laquelle, pour un autre corps, S'_1 représente la grandeur correspondante, le premier de ces corps étant pris pour terme de comparaison. Les températures t_1 et t'_1 sont *analogues*, et si l'on désigne par T_1 et T'_1 les températures critiques des deux corps en question, on aura $T_1 - t_1 = T'_1 - t'_1$, ce qui signifie que la différence entre les températures analogues est égale à la différence des températures critiques: donc $t_1 - t'_1 = T_1 - T'_1$. Il en sera de même d'autres groupes de températures analogues t_2 et t'_2, t_3 et t'_3, ..., t_n et t'_n, auxquelles soient S_2 et S'_2, S_3 et S'_3, ..., S_n et S'_n les valeurs de la même propriété. Posons

$$\frac{S'_1}{S^1} = Q_1, \qquad \frac{S'_2}{S_2} = Q_2, \qquad \ldots, \qquad \frac{S}{S_n} = Q_n,$$

et l'on aura d'après la loi énoncée

$$Q_n = Q_1 + c(t'_n - t'_1),$$

c pouvant être positif ou négatif.

Cette relation a été vérifiée à l'aide d'un grand nombre de données émanant de divers auteurs. Telles sont les données relatives aux densités et au diamètre rectiligne, déterminées par MM. Young et ses collaborateurs, Ramsay, Donnan et Bally, Cailletet et Mathias, Dieterici et Hirsch; les données de MM. de Heen, Ramsay et Shields, Guye et Renard sur les hauteurs d'ascension capillaire et celles de Thorpe et Rodger, de Heen, Pribram et Handl concernant la viscosité.

Pour trouver les valeurs correspondant aux températures analogues, on a construit les courbes représentant la variation des valeurs de chaque propriété avec la température. Dans le cas des densités, du diamètre rectiligne et de la chaleur latente de vaporisation, on a construit les courbes correspondantes du pentane; dans le cas de la viscosité, c'était celle de l'octane, et celle du benzène dans le cas des hauteurs d'ascension capillaire. Pour chaque donnée expérimentale appartenant à un corps quelconque, on peut relever sur ces courbes les valeurs correspondantes, celles-ci devant simplement appartenir aux points des abscisses représentant les températures analogues.

Application de cette relation aux densités. — Sur 38 corps étudiés dans le cas des densités, je citerai comme exemples l'ammoniaque, l'oxyde de carbone, le benzène et l'acide acétique, rapportés tous les quatre au pentane. Soient $R_1, R_2, \ldots, R_n$ les quotients des nombres représentant les densités aux températures analogues; on a alors

$$R_n = R_1 + c_1(t'_n - t'_1).$$

Températures analogues.		R. Observé.	R. Calculé.
Ammoniaque.	Pentane.		
0°	64,9°	1,1013	1,1013
40	104,9	1,0947	1,0941
80	144,9	1,0855	1,0869
Oxyde de carbone.	Pentane.		
−205°	131,7°	1,7362	1,7352
−195	141,7	1,7107	1,7114
−185	151,7	1,6885	1,6876
Benzène.	Pentane.		
100°	8,7°	1,2439	1,2436
160	68,7	1,2483	1,2490
220	128,7	1,2563	1,2544
Acide acétique.	Pentane.		
130°	5,6°	1,4403	1,4395
200	75,6	1,4551	1,4556
270	145,6	1,4715	1,4717

Les températures critiques du pentane, de l'ammoniaque, de l'oxyde de

carbone, du benzène et de l'acide acétique sont respectivement 197°,2, 132°,3, — 139°,5, 288°,5 et 321°,6.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réfraction moléculaire de composés azoïques.* Note de M. **H. Duval**, présentée par M. A. Haller.

Le but de ce travail est de déterminer, pour le cas particulier de composés azoïques, tant sur les solutions de ces corps que sur les corps purs, la valeur de la réfraction moléculaire, et de rechercher l'influence :

1° Du solvant;
2° De la position des substitutions, de façon, en particulier, à se rendre compte si la série ortho possède la même constitution que les autres séries ;
3° De la température d'observation et, en particulier, l'effet du phénomène de surfusion.

J'ai examiné, en outre, quelle concordance fournissaient les résultats, obtenus ainsi expérimentalement, avec ceux donnés par la loi de Brühl, sur l'additivité atomique.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Le solvant paraît avoir une influence sensible sur la valeur de la réfraction moléculaire ;
2° La position ortho ou méta du groupement substitué ne détermine qu'une variation trop faible pour conclure à une constitution différente des composés ;
3° La température agit en augmentant faiblement, mais progressivement, la valeur de la réfraction moléculaire. D'autre part, le phénomène de surfusion ne donne lieu à aucune action notable ;
4° Enfin, si l'on adopte pour l'azote la valeur indiquée par Brühl, on obtient, pour la réfraction moléculaire calculée, des nombres sensiblement inférieurs à ceux obtenus par l'observation. On doit toutefois observer à ce sujet que l'influence du voisinage du spectre d'absorption peut se faire légèrement sentir en augmentant les valeurs d'observation.

Les mesures d'indices, sur les corps purs, ont dû être effectuées avec la raie du lithium ($\lambda = 670,5$), à cause de l'opacité des composés pour la raie D du sodium. Mais les conclusions précédentes n'en subsistent pas

moins, étant donné, d'une part, l'importance de l'écart entre les nombres obtenus par l'observation et ceux fournis par le calcul, et surtout, d'autre part, vu la position de la raie du lithium, intermédiaire entre les raies D et H_α, très voisine de cette dernière. Les nombres trouvés expérimentalement devraient, par suite, être intermédiaires entre ceux fournis par le calcul avec les radiations D et H_α, et être aussi très voisins de ce ces derniers, ce qui n'est pas.

Tous ces résultats se déduisent aisément des expériences, dont les plus caractéristiques sont indiquées dans le Tableau ci-dessous :

Produits en solution.

Nom du solvant.	Nom du produit dissous.	Réfraction moléculaire observée $\frac{100 R_1 - (100 - p) R_2}{p} M$. Raie D.	Réfraction moléculaire calculée d'après Brühl. Raie D.
Benzène	Azobenzène	63,88	60,32
Bromure d'éthylène	»	63,41	»
Nitrobenzène	»	63,43	»
Acide acétique	»	65,33	»
Cyclohexane	»	64,92	»
Pyridine	»	64,28	»

Produits purs fondus.

Nom du produit	Température d'observation.	Réfraction moléculaire observée $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{\alpha}$. Raie L_i ($\lambda = 670,5$).	Réfraction moléculaire calculée d'après Brühl. Raie D.	Réfraction moléculaire calculée d'après Brühl. Raie H_α.
Azobenzène	72° (en fusion)	62,28	60,32	59,84
o-Benzène-azobenzoate de méthyle	40° (en surfusion)	73,19	71,39	70,76
» »	50° (en surfusion)	73,24	»	»
» d'éthyle	20° (liquide)	77,83	76,00	75,33
» »	40° (liquide)	78,09	»	»
» de propyle	20° (liquide)	82,58	80,60	79,90
» »	40° (liquide)	82,80	»	»
m-Benzène-azobenzoate de méthyle	50° (en surfusion)	73,88	71,39	70,76
» d'éthyle	20° (en surfusion)	78,24	76,00	75,33
» »	30° (en surfusion)	78,44	»	»
» »	45° (en fusion)	78,48	»	»
» de propyle	20° (en surfusion)	83,24	80,60	79,90
» »	30° (en fusion)	83,26	»	»
» »	45° (en fusion)	83,43	»	»

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cryoscopie dans l'hyposulfite de sodium fondu.* Note de M. A. BOUTARIC, présentée par M. E. Bouty.

I. POINT DE FUSION DE $S^2O^3Na^2, 5H^2O$. — L'hyposulfite de sodium forme plusieurs hydrates cristallisés dont deux surtout sont bien connus : l'un à 5^mol^, l'autre à 2^mol^ d'eau. Par la fusion, l'hydrate à $5H^2O$ se décompose en donnant l'hydrate à $2H^2O$; la température qui s'établit pendant la fusion de l'hydrate à $5H^2O$ est donc la température d'équilibre du système univariant formé par le sel à $5H^2O$, le sel à $2H^2O$ et la solution. Il est cependant possible d'observer l'équilibre entre le sel à $5H^2O$ solide et le même sel fondu, et, par suite, d'obtenir la vraie température de fusion, ou de congélation de l'hyposulfite cristallisé à $5H^2O$.

J'ai pris de l'hyposulfite à $5H^2O$ bien purifié ; je l'ai fondu et laissé se refroidir de façon à provoquer une légère surfusion. Si, vers 48°, j'ajoute un cristal de sel à $5H^2O$, la surfusion cesse, la température remonte et se fixe à 48°, 5, température de congélation de $S^2O^3Na^2, 5H^2O$. Vers la même température de 48°, j'ai, dans d'autres expériences, ajouté un cristal de sel à $2H^2O$: une abondante précipitation se produit et la température remonte bien au delà de 48°, 5 (jusque vers 50° et même 51°), mais aucun état d'équilibre ne s'établit. Par refroidissement, la température baisse régulièrement, et a atteint ainsi, dans une de mes expériences, 47°. Mais si, pendant le refroidissement, on ajoute vers 48° un cristal à $5H^2O$, la température remonte et se fixe à 48°, 2, température d'équilibre entre les deux variétés de sel solide et la solution [1].

D'où : *le point de congélation de l'hyposulfite à* $5H^2O$ *est* 48°, 5. *La température d'équilibre entre le sel à* $5H^2O$ *solide, le sel à* $2H^2O$ *solide et la solution est* 48°, 2.

L'expérience suivante confirme ces résultats :

Dans l'hyposulfite à $5H^2O$ fondu j'ai dissous une certaine quantité d'hyposulfite anhydre, obtenu en desséchant l'hyposulfite cristallisé par la chaleur. Pourvu que l'on ait soin de maintenir le tube à expérience dans l'eau bouillante de façon à dissoudre tous les germes de sel à $2H^2O$, la température, quand on fait cesser la surfusion par un cristal à $5H^2O$, ne remonte pas à 48°, 5, ce qui est conforme à la loi générale de la cryoscopie. Si, au contraire, l'on provoque la formation simultanée de sel à $5H^2O$ et de sel à $2H^2O$, la température d'équilibre du système est toujours 48°, 2.

---

(1) Ce dernier resultat a déjà été obtenu par M. Leenhardt (*Thèse de Paris*, 1908, p. 79).

II. Cryoscopie dans $S^2O^3Na^2, 5H^2O$ fondu. — J'ai utilisé l'hyposulfite de sodium fondu à $5H^2O$ comme dissolvant cryoscopique et j'ai déterminé l'abaissement moléculaire du point de congélation fourni par un grand nombre de substances organiques ou minérales.

Il faut prendre la précaution de maintenir assez longtemps dans l'eau bouillante le tube qui contient le sel fondu; sinon, il peut rester dans la solution des germes de sel à $2H^2O$, qui, pendant le refroidissement, provoquent la précipitation du sel à $2H^2O$, et déterminent ainsi une élévation de la température.

L'urée, le glucose, le sucre candi et les sels de sodium (chlorure, chlorate, nitrate, sulfate) donnent un même abaissement moléculaire, voisin de 44°. Les sels des autres métaux se comportent différemment. Tandis que le chlorate de sodium, par exemple, donne un abaissement moléculaire égal à 43,1, le chlorate de potassium, pour une concentration très voisine, produit un abaissement double : 86,3. Voici les abaissements obtenus pour quelques sels :

Azotate de potassium	86 (= 43 × 2)
Azotate d'ammonium	82 (= 41 × 2)
Chlorure de potassium	83 (= 41,5 × 2)
Sulfate de potassium	122 (= 40,6 × 3)

Les sels de métaux autres que le sodium sont donc à peu près complètement ionisés. Et l'hyposulfite à $5H^2O$ fondu semble se comporter comme une dissolution aqueuse concentrée où l'eau conserve son pouvoir ionisant pour les ions qui n'existent pas dans la solution.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la formation d'eau oxygénée sous l'effluve électrique.* Note de M. A. Besson, présentée par M. A. Haller.

On sait que l'eau de pluie renferme fréquemment de petites quantités d'eau oxygénée, spécialement en été, quand le temps est chaud et clair et que les gouttes de pluie sont de grande dimension, ce qui correspond à des pluies orageuses.

L'origine de cette eau oxygénée a été attribuée à l'action globale de la lumière; cette explication semble recevoir une confirmation du fait, démontré récemment par plusieurs expérimentateurs, de la décomposition de l'eau par les rayons ultraviolets et formation d'hydrogène, d'oxygène et de

petites quantités d'eau oxygénée. En dehors de cette cause qui est admissible, on peut se demander si les phénomènes électriques qui se manifestent dans les hautes régions de l'atmosphère ne peuvent aussi intervenir dans la production de l'eau oxygénée pluviale.

La formation de H^2O^2 sous l'action de l'effluve électrique a déjà été constatée par Franz Fischer et O. Ringe ([1]), mais dans des conditions trop spéciales pour qu'on puisse les rapprocher des conditions naturelles de production que nous envisageons; ces savants soumettaient à l'action de l'effluve, de la vapeur d'eau soit seule, soit additionnée d'oxygène ou d'air surchauffée à 130°; les produits étaient soumis ultérieurement à un refroidissement rapide : Avec la vapeur d'eau seule, ils constatèrent la formation seulement de traces de H^2O^2; mais celle-ci augmentait par intervention de l'oxygène et surtout de l'air.

D'autre part, M. Kernbaum ([2]) affirme que l'eau se comporte sous l'action de l'aigrette électrique comme sous celle des rayons ultraviolets, en donnant de petites quantités d'eau oxygénée; mais je ferai observer que M. Kernbaum a employé pour reconnaître la présence de H^2O^2 de l'iodure de potassium amidonné et que ce réactif n'est pas spécifique de H^2O^2, mais se trouve semblablement influencé par l'ozone, certains composés oxygénés de l'azote et nombre d'autres oxydants; en particulier, dans le cas qui nous occupe, il est parfaitement admissible qu'un peu d'ozone se soit formé aux dépens de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau.

Nous avons repris l'étude des conditions de formation d'eau oxygénée sous l'influence de l'effluve électrique en nous plaçant dans des conditions se rapprochant des conditions naturelles; spécialement, l'effluvation a été effectuée dans une enceinte refroidie et sous des pressions décroissantes analogues à celles qui règnent dans les hautes régions de l'atmosphère.

L'appareil employé se composait d'un vase de Durand chauffé au bain de valvoline et renfermant de l'eau distillée; le tube abducteur de ce flacon pouvait être fermé hermétiquement pour opérer avec la vapeur seule ou être mis en relation avec un réservoir d'oxygène ou avec l'atmosphère; le tube abducteur communiquait avec la branche supérieure d'un tube à effluves maintenu refroidi à quelques degrés au-dessous de zéro, de telle sorte qu'à la fin de chaque expérience, l'eau condensée s'y trouvait à peu près totalement solidifiée. L'orifice de sortie du tube à effluves communiquait avec un manomètre et une trompe à eau; on pouvait faire varier à volonté la pression dans l'appareil au moyen d'un robinet branché au voisinage de la trompe. Cet appareil

---

([1]) *Berichte der d. ch. G.*, t. XLI, 1909, p. 945.

([2]) *Comptes rendus* t. 151, 1910, p. 319.

nous a servi à faire de nombreux essais, en opérant avec la vapeur d'eau seule ou additionnée d'oxygène ou d'air; nous avons fait varier, la température, la pression, ainsi que l'état de dilution des gaz et vapeur dans le cas d'addition d'oxygène ou d'air.

Nous avons employé comme réactif de H^2O^2 l'acide chromique pur en solution très diluée que nous considérons comme spécifique de H^2O^2; la reconnaissance de traces de H^2O^2 avec ce réactif nécessite quelques précautions, car la coloration bleue est fugace : Le liquide suspect de renfermer H^2O^2 est placé dans un tube à essais et l'on fait couler le long des parois au moyen d'une pipette quelques gouttes de solution diluée de CrO^3; la coloration bleue se développe, quand il y a lieu, à la surface de séparation des deux liquides, mais disparaît fréquemment par agitation.

Nous résumerons ici les principaux résultats obtenus :

Avec la vapeur d'eau seule et sous des pressions variant entre la pression atmosphérique et des pressions très réduites (30^{mm}) nous n'avons jamais observé de coloration avec la solution CrO^3; à vrai dire KI amidonné se colore (généralement au bout d'un certain temps), mais nous pensons que cela tient à la formation d'un peu d'ozone.

Si l'on fait intervenir l'oxygène, la formation de H^2O^2 devient très nette pour des pressions globales variant entre la pression atmosphérique (770^{mm}) et la moitié de cette pression, spécialement lorsque l'oxygène est en grand excès dans le mélange ; pour des raréfactions plus élevées, nous n'avons plus pu constater la formation de H^2O^2.

En substituant l'air à l'oxygène, les résultats positifs sont beaucoup moins constants, ce que nous attribuons à la formation simultanée de certains composés oxygénés de l'azote qui détruisent l'eau oxygénée ; en tout cas, il est essentiel de procéder sans délai aux constatations, sous peine qu'elles soient toujours négatives. Néanmoins, nous sommes arrivés à constater la formation de H^2O^2 dans les mêmes limites de pression que pour l'oxygène, mais ici surtout la quantité d'air doit être relativement grande comparée à celle de la vapeur d'eau et la circulation gazeuse assez rapide.

En résumé, il est établi qu'il se forme H^2O^2 par l'action des effluves électriques sur de l'air raréfié humide à une température assez basse, conditions qui se trouvent réalisées dans les hautes régions de l'atmosphère (l'altitude correspondant à une pression voisine de la moitié de la pression normale correspondrait à 5000^m environ) ; sans nier que l'action des rayons ultraviolets puisse être mise en cause dans la production de H^2O^2 pluvial, il nous semble que l'intervention des phénomènes électriques doit être retenue.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide lactarinique.*
Note de MM. **J. Bougault** et **C. Charaux**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'acide lactarinique a la constitution d'un acide cétostéarique. Nous avons réussi depuis à fixer la place de la fonction cétonique dans la chaîne carbonée ; l'acide lactarinique est l'acide 6-cétostéarique et doit être représenté par la formule

$$CH^3 - (CH^2)^{11} - CO - (CH^2)^4 - CO^2H.$$

I. Nous sommes arrivés à ce résultat en traitant l'oxime par la méthode classique de Beckmann.

L'oxime isomérisée, par l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie bouillant, a donné un mélange de deux composés qui, d'après leurs produits d'hydrolyse, doivent être

$$CH^3 - (CH^2)^{11} AzHCO - (CH^2)^4 - CO^2H$$

et

$$CH^3 - (CH^2)^{11} - COAzH - (CH^2)^4 - CO^2H,$$

mais qui n'ont pas été isolés.

Leur hydrolyse a été effectuée par l'acide chlorhydrique concentré à 170°-180°. Cette hydrolyse doit, en acceptant les formules ci-dessus, fournir les quatre produits suivants : l'acide adipique $CO^2H - (CH^2)^4 - CO^2H$, l'acide saturé normal $C^{12}H^{25}CO^2H$, l'amine saturée normale $C^{12}H^{27}AzH^2$ et l'acide aminé $AzH^2(CH^2)^4CO^2H$.

Il est facile de se rendre compte que la caractérisation d'un seul de ces quatre corps suffit pour fixer la place de la fonction cétonique. En fait nous en avons caractérisé deux avec sûreté : l'acide bibasique et l'acide monobasique ; nous avons de plus étudié quelques caractères de l'amine qui s'accordent avec ceux qu'on en pouvait attendre ; quant à l'acide aminé, la petite quantité de matière première mise en œuvre n'a pas permis de l'obtenir à un état de pureté suffisant pour en poursuivre l'examen.

II. L'acide bibasique obtenu est bien, en effet, de l'acide adipique. L'identification a été établie par le dosage acidimétrique (trouvé : poids moléculaire = 147 ; théorie : 146), et par l'épreuve du point de fusion du mélange avec un échantillon d'acide adipique d'une autre origine ; le point de fusion a été dans tous les essais de 149°.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 572.

L'acide monobasique, purifié par entraînement à la vapeur d'eau, fond à 41°; c'est le point de fusion de l'acide saturé normal $C^{12}H^{25}CO^2H$. La détermination du poids moléculaire par acidimétrie conduit à la même conclusion (trouvé, 216; calculé, 214).

L'amine s'obtient le mieux par entraînement à la vapeur d'eau des produits d'hydrolyse convenablement alcalinisés par la potasse. C'est un liquide peu fluide, d'odeur aminée désagréable, peu soluble dans l'eau. Son chlorhydrate est également fort peu soluble dans l'eau froide, et encore moins en présence d'un excès d'acide.

Le dosage du chlore dans le chlorhydrate a donné:

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{27}Az.HCl$.
Cl pour 100	15,82	16,03

Tous ces caractères s'accordent avec ceux de la base normale $C^{12}H^{25}AzH^2$; toutefois le point d'ébullition n'a pas été vérifié.

III. Comme on le voit, l'ensemble de ces résultats confirme les conclusions énoncées au début de cette Note.

Les deux autres acides cétostéariques connus jusqu'ici et dont les formules de constitution paraissent bien établies sont : l'acide 9-cétostéarique $CH^3(CH^2)^8CO(CH^2)^7CO^2H$, fondant à 83°, et l'acide 10-cétostéarique $CH^3(CH^2)^7CO(CH^2)^8CO^2H$, fondant à 76°.

L'acide lactarinique, qui est l'acide 6-cétostéarique

$$CH^3(CH^2)^{11}CO(CH^2)^4CO^2H$$

et qui fond à 87°, est donc bien un acide nouveau comme nous l'avions supposé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Éthérification catalytique, par voie humide, des acides bibasiques.* Note de MM. **J.-B. Senderens** et **J. Aboulenc**, transmise par M. Georges Lemoine.

En poursuivant nos recherches sur l'éthérification catalytique des acides par voie humide [1], nous avons été conduits, après avoir étudié les acides monobasiques, à considérer le cas des acides bibasiques.

---

(1) J.-B. Senderens et J. Aboulenc, *Comptes rendus*, t. 152, p. 1671 et 1855.

I. *Éthers maloniques.* — L'éthérification complète de l'acide malonique par les alcools monoatomiques ROH s'exprime par l'équation

$$(a) \qquad CO^2H - CH^2 - CO^2H + 2\,ROH = RCO^2 - CH^2 - CO^2R + 2\,H^2O.$$

Conformément à cette équation, une molécule d'alcool éthylique et une demi-molécule d'acide malonique ont été mises à bouillir, durant 1 heure, en l'absence de tout catalyseur, dans un appareil à reflux. A la température de 90° où se faisait l'ébullition du mélange, nous avons constaté un dégagement de CO^2 (8^{cm^3} à la minute), provenant de la décomposition de l'acide malonique, selon l'équation

$$(b) \qquad CO^2H - CH^2 - CO^2H = CO^2 + CH^3 - CO^2H \text{ acide acétique.}$$

En tenant compte de cette décomposition, nous avons trouvé, par le dosage de l'acide malonique resté libre, que l'éther malonique formé s'élevait aux 32 pour 100 du rendement théorique, avec 1 pour 100 d'acétate d'éthyle provenant du $CH^3 - CO^2H$ de l'équation (*b*).

Dans une seconde série d'expériences, nous avons ajouté au mélange alcool-acide, fait comme précédemment, 1 à 2 pour 100 en volume de SO^4H^2. Le dégagement de CO^2 n'a plus été que de $0^{cm^3},5$ à la minute. Après une heure d'ébullition, tandis que l'acétate d'éthyle se trouvait réduit à $\frac{1}{1600}$, le malonate éthylique correspondait au 67,5 pour 100 de la théorie; il s'est élevé aux 82,4 pour 100 en doublant la dose d'alcool, (2 molécules d'éthanol pour 1 demi-molécule d'acide malonique), la proportion d'acide sulfurique n'ayant pas changé.

L'action de SO^4H^2 comme catalyseur d'éthérification est donc incontestable, d'autant qu'en augmentant sa proportion, par exemple avec 10 pour 100 en volume de SO^4H^2 au lieu de 1 à 2 pour 100, on n'obtient pas de meilleurs rendements.

En remplaçant SO^4H^2 par 5 pour 100 de sulfate d'alumine anhydre ou de bisulfalte de potassium, nous sommes arrivés sensiblement aux mêmes résultats.

Lorsqu'on veut recueillir le malonate d'éthyle, il faut, après avoir expulsé l'excès d'alcool, soumettre le résidu à des lavages à l'eau et à un carbonate alcalin, qui entraînent une bonne partie de l'éther en raison de sa solubilité. Il en est de même pour le malonate de méthyle. Aussi la quantité d'éther recueillie dans ces deux cas n'est guère que la moitié de celle qu'indiquerait le dosage de l'acide malonique resté libre.

A mesure que le poids moléculaire de l'alcool forménique opposé à l'acide malonique augmente, la solubilité de l'éther correspondant diminue.

De là vient que les préparations de malonates d'éthyle et de méthyle fournissent un liquide absolument homogène, sans ligne de séparation; tandis que, pour le malonate de propyle, on constate, dès le début de sa préparation, la formation d'une couche aqueuse qui se fait au-dessous de la portion éthérifiée et qui s'en sépare nettement. Cette couche va en augmentant de l'alcool propylique à l'alcool isoamylique, et les rendements en éther deviennent de plus en plus avantageux. C'est ainsi qu'en opposant à 1 demi-molécule d'acide malonique 2 molécules de différents alcools, nous avons recueilli les quantités suivantes d'éthers, rapportés à 100, rendement théorique :

	Pour 100.
Malonate de méthyle	28,5
Malonate d'éthyle	32,6
Malonate de propyle	62,4
Malonate d'isobutyle	75,4
Malonate d'isoamyle	85,6

Avec les malonates de propyle et d'isobutyle, les quantités d'éther recueillies sont très voisines de celles qu'indique le dosage de l'acide malonique resté libre. Ces deux valeurs sont identiques dans le cas du malonate d'isoamyle.

On arrive donc par notre procédé, qui se distingue en cela des autres méthodes, à une préparation des éthers maloniques d'autant plus avantageux que les alcools forméniques employés ont un poids moléculaire plus élevé. Les éthers qui vont suivre se prêtent à la même observation.

2. *Éthers succiniques.* — En opérant avec 2 molécules de différents alcools forméniques pour 1 demi-molécule d'acide succinique et dans les mêmes conditions que pour les malonates, les quantités d'éther recueillies après purification ont été par rapport à la théorie :

	Pour 100.
Succinate d'éthyle	30
Succinate de propyle	75,5
Succinate d'isoamyle	96,2

3. *Éthers oxaliques.* — En suivant toujours le même mode opératoire, nous avons recueilli par rapport au rendement théorique :

	Pour 100.
Oxalate d'éthyle	28
Oxalate d'isobutyle	78
Oxalate d'isoamyle	97

4. *Éthers phtaliques.* — Nous avons aussi expérimenté avec un acide aromatique bibasique, d'un emploi très courant, l'acide orthophtalique. Ici, il n'y a pas, à proprement parler, de catalyse. Pour éthérifier l'acide phtalique, il faut employer, non pas 1 à 2 pour 100 en volume de SO^4H^2, mais 15 pour 100 environ. On a alors, après 1 heure d'ébullition, une couche inférieure aqueuse, tandis que la couche supérieure renferme l'éther phtalique neutre. C'est la confirmation du fait que nous avons rencontré dans les acides aromatiques monobasiques, dont l'éthérification, ainsi que nous l'avons signalé, ne réussit par notre procédé de catalyse que lorsque leur carboxyle est séparé du noyau par des chaînons forméniques [1].

Notre méthode ne se borne pas aux cas déjà fort nombreux d'éthérification exposés jusqu'ici. Nous avons reconnu qu'elle s'appliquait aux acides non saturés, et que les alcools cycliques, opposés aux divers acides, s'éthérifiaient également avec facilité par ce procédé catalytique, dont on voit ainsi la grande généralité.

BOTANIQUE. — *Sur la vie des Champignons dans les acides gras.* Note de M. A. Roussy, présentée par M. Gaston Bonnier.

Dans une Note précédente [2], nous avons montré que les Champignons inférieurs, en particulier certaines moisissures, peuvent vivre et se développer sur les substances grasses aussi bien que sur les substances sucrées, à condition que ces substances grasses soient dans le milieu nutritif en proportion peu élevée (de 2 à 30 pour 100 pour l'axonge).

Les résultats obtenus sur l'axonge, nous les avons obtenus à peu près identiques sur d'autres corps gras incorporés dans les mêmes conditions (graisses, huiles ou beurres de diverses provenances, retirés du règne végétal ou du règne animal); sauf le beurre de muscade, en raison probablement de l'essence qu'il contient, les corps gras que nous avons employés en milieux gélatinés ou gélosés se sont montrés de bons milieux pour la plupart des Champignons ensemencés, l'optimum de végétation apparaissant dans les boîtes de Petri qui renferment 8 à 10 pour 100 de corps gras; au nombre des Champignons ensemencés, nous signalons : *Absidia glauca*, *Circinella umbellata*, *Mucor Mucedo*, *Phycomyces nitens*, *Rhizopus nigricans*,

---

(1) J. B. Senderens et J. Aboulenc, *Comptes rendus*, t. 152, p. 1857.

(2) *Comptes rendus*, 6 septembre 1909.

Sporodinia grandis, *Mortierella candelabrum*, *Aspergillus flavus*, *Citromyces glaber*, *Penicillium luteum*, *Sterigmatocystis nigra*, *Sporotrichum bombyceum*.

Cette faculté pour les corps gras de servir de milieu nutritif aux Champignons étant admise, on peut se poser les questions suivantes :

Les Champignons se développent-ils aussi bien et aussi rapidement dans les éléments qui constituent les graisses (acides gras et glycérine) que sur la graisse elle-même ? Parmi ces éléments constitutifs des graisses, quels sont ceux qui semblent le mieux convenir aux Champignons ; la substance grasse est-elle utilisée pour ses acides gras ou pour sa glycérine ?

Pour répondre à ces diverses questions nous avons fait pour la glycérine et les acides gras (oléique, palmitique, stéarique) ce que nous avions fait pour les graisses ; à côté des boîtes contenant l'axonge dans ses différentes proportions et des boîtes-témoins contenant le liquide Raulin sans sucre et le liquide Raulin saccharosé, nous avons préparé, pour chaque Champignon et dans les conditions voulues d'homogénéité et d'asepsie, des milieux de glycérine et des milieux d'acides gras de 2 à 50 pour 100 sur lesquels nous avons noté la date d'apparition et le mode de développement des Champignons (poids des cultures, mensuration des filaments, des sporanges, des spores).

D'une façon générale les acides gras, surtout l'acide oléique et l'acide palmitique, se sont montrés favorables à la plupart de nos Champignons au même degré que la graisse elle-même ; le développement de ces Champignons rappelle en tous points ce qui a été vu pour l'axonge : apparition dès le troisième jour d'un appareil végétatif qui devient rapidement abondant soit dans le substratum, soit au-dessus de lui, les organes reproducteurs n'apparaissant que lorsque le mycélium a pris déjà une certaine extension ; pour *Phycomyces nitens* et *Sterigmatocystis nigra*, au fur et à mesure que pousse le mycélium, il se produit, dans le milieu d'acides gras, des substances chromogènes généralement jaunes que nous avions déjà observées sur l'axonge. Comme pour la graisse, les Champignons étudiés apparaissent dès qu'il y a 2 pour 100 d'acides gras, l'optimum de végétation étant situé tantôt vers 8 pour 100, tantôt vers 10 pour 100, le maximum étant représenté par 25 et 30 pour 100.

Rien de semblable pour les milieux glycérinés ; sur 2 pour 100 et quelquefois sur toute la série des boîtes à glycérine, les Champignons ne viennent pas plus que sur le liquide Raulin dépourvu de saccharose ; lorsqu'ils se développent davantage, ce qui est le cas pour *Rhizopus*, *Penicillium* et *Aspergillus*, il y a malgré tout un léger retard par rapport aux boîtes d'acides

gras ; en outre, indice que le milieu est moins favorable, les organes de reproduction mettent une certaine hâte à apparaître ; généralement, à partir de 10 à 12 pour 100, les cultures sur glycérine sont extrêmement pauvres, impondérables ; on ne constate jamais de substances chromogènes. Le *Sterigmatocystis nigra* présente à cet égard des différences typiques : sur acides gras, son mycélium a le même aspect gaufré et plissé qu'il présente sur axonge, alors que sur le milieu glycériné le plus favorable, c'est-à-dire 6 pour 100, l'organisme n'est représenté que par de petits amas de spores éparpillés autour du point d'ensemencement.

En résumé, il semblerait que les Champignons qui, comme diverses espèces de Mucorinées notamment, se développent bien dans un milieu contenant une certaine quantité de graisse, doivent leur beau développement beaucoup plus aux acides gras qu'à la glycérine ; c'est seulement dans quelques rares cas, en particulier pour les *Aspergillus* et les *Penicillium*, que la glycérine peut constituer un milieu aussi favorable que les acides gras.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la formation des pigments anthocyaniques*. Note de M. **Raoul Combes**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Cette Note est un exposé préliminaire de mes recherches chimiques sur la formation des pigments anthocyaniques. J'ai pris pour sujet d'études les feuilles de l'*Ampelopsis hederacea*, qui restent vertes pendant toute la saison chaude, et qui rougissent rapidement au début de l'automne. Mon but a été d'isoler, d'une part, dans les feuilles rouges, les composés anthocyaniques qui se forment, en automne, dans certaines cellules ; d'autre part, d'isoler, dans les feuilles vertes, les substances de composition voisine de celle des précédentes, mais dépourvues de vive coloration, qui se constituent dans les mêmes cellules, pendant la saison chaude ; enfin, de comparer ces deux séries de corps au point de vue de leur constitution chimique.

Tout d'abord, les méthodes de recherches microchimiques m'ont permis de mettre en évidence les faits suivants :

1° Le pigment anthocyanique rouge, qui apparaît en automne dans les feuilles de l'*Ampelopsis hederacea*, forme, avec l'acétate neutre de plomb, une combinaison de couleur verte. Ce composé plombique, qui se précipite dans les solutions aqueuses d'anthocyane traitées par le sel de plomb, se

dépose également dans les cellules pigmentées, lorsqu'on fait agir ce même sel sur des coupes pratiquées dans les feuilles.

2° Dans les feuilles vertes, les cellules où se localisera l'anthocyane, lorsque le rougissement se produira, renferment, avant le début de ce rougissement, une substance qui forme, avec l'acétate de plomb, une combinaison colorée en jaune.

Grâce à ces premières indications, fournies par mes recherches microchimiques, j'ai pu entreprendre l'extraction des deux composés dont il vient d'être question : 1° le pigment anthocyanique qui se trouve localisé dans certaines cellules déterminées des feuilles rouges ; 2° le composé, probablement voisin, qui occupe les cellules à anthocyane dans les feuilles vertes, avant l'apparition de cette anthocyane.

J'ai opéré sur plusieurs lots de feuilles vertes récoltées en juin et juillet, ainsi que sur plusieurs lots de feuilles rouges récoltées en septembre et octobre.

Je suis parvenu à isoler :

1° *Dans les feuilles rouges: un composé cristallisé en aiguilles pourpres, groupées en rosettes, formant, au contact de l'acétate neutre de plomb, une combinaison de couleur verte;* cette substance est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le benzène et le toluène ;

2° *Dans les feuilles vertes : un composé cristallisé, comme le précédent, en aiguilles groupées en rosettes, mais dont la couleur est brun clair. Ce composé forme avec l'acétate neutre de plomb une combinaison de couleur jaune ;* il offre des caractères de solubilité semblables à ceux du corps précédent.

Les résultats des recherches microchimiques que j'ai résumés plus haut me permettent : 1° de considérer le composé cristallisé que j'ai isolé sous forme d'aiguilles pourpres comme le pigment anthocyanique qui se constitue dans certaines cellules des feuilles d'*Ampelopsis* lorsque les premiers froids de l'automne agissent sur ces organes ; 2° de considérer le composé cristallisé que j'ai isolé sous forme d'aiguilles de couleur brun clair comme le composé qui prend naissance dans les mêmes cellules lorsque les feuilles se développent dans des conditions normales pendant la saison chaude.

Je poursuis actuellement mes recherches en vue de déterminer la constitution chimique de ces deux substances.

Depuis que la question de la formation des anthocyanes a été posée, on a considéré les substances rouges, violettes et bleues, qui colorent les végé-

taux, comme des produits résultant de l'oxydation de composés existant déjà dans les cellules avant l'apparition de ces pigments.

A la suite de recherches relatives aux modifications que subissent, au cours de la formation des pigments anthocyaniques, les différents groupes de sucres et les glucosides contenus dans les tissus, j'ai été amené, en 1909, à adopter une manière de voir différente de celle admise jusqu'alors pour expliquer la formation des anthocyanes. Cette manière de voir peut se résumer comme il suit :

Tous les pigments anthocyaniques ne peuvent être considérés comme provenant d'une simple transformation des glucosides existant dans les tissus avant la pigmentation. Dans certaines conditions biologiques, le chimisme cellulaire aboutit à la formation de composés phénoliques incolores ou faiblement teintés, qui ne prennent, par conséquent, aucune part à la coloration des tissus dans lesquels ils sont localisés ; mais lorsque, dans ces tissus, des composés sucrés solubles s'accumulent en quantité notable, les processus d'oxydation deviennent plus actifs, et les phénomènes de synthèse qui ont lieu dans ces régions aboutissent à la formation de composés phénoliques un peu différents de ceux qui se constituaient dans les conditions précédentes ; ces nouveaux composés phénoliques présentent, entre autres caractères, une vive coloration rouge, violette ou bleue ; ce sont eux qu'on désigne sous le nom d'anthocyanes.

Les pigments anthocyaniques se constitueraient donc, au moins en partie, de toutes pièces, et ne résulteraient pas de la simple oxydation de corps préexistants.

Tout récemment, Viktor Grafe (¹) vient de présenter à l'Académie des Sciences de Vienne un important Mémoire, relatif à la question de l'anthocyane.

Grafe a entrepris des recherches dans une voie tout à fait différente de celle que j'ai adoptée pendant ces dernières années ; il est intéressant de constater qu'il a obtenu, dans ces conditions, des résultats qui le conduisent à adopter la théorie que j'ai émise en 1909 et confirmée en 1910.

La conclusion générale par laquelle Grafe termine son Mémoire est la suivante : « Il ne doit pas exister de chromogène propre à l'anthocyane, susceptible d'être désigné sous le nom de *protanthocyane ;* les résultats des recherches relatives aux analyses de gaz faites par R. Combes, au cours de

(¹) Viktor Grafe, *Studien über das Anthokian* (III) (*Sitzungsberichte der kais. Akad. in Wien.*, Bd. CXX, 1911).

la formation et de la disparition de l'anthocyane, se trouvent en bon accord avec les résultats des analyses chimiques (¹). »

Le composé cristallisé en aiguilles brun clair, que j'ai isolé dans les recherches dont je donne les premiers résultats dans la présente Note, semble devoir être classé dans le groupe des composés phénoliques faiblement colorés, auquel je faisais allusion dans la première partie de mon hypothèse. Le composé cristallisé en aiguilles pourpres semble bien appartenir au groupe des composés phénoliques doués d'une vive coloration, c'est-à-dire au groupe des pigments anthocyaniques, auquel je faisais allusion dans la seconde partie de cette même hypothèse.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur une nouvelle méthode d'analyse physique du sol.* Note de M. **J. Dumont**, présentée par M. L. Maquenne.

Nous avons déjà montré, dans une précédente Communication (²), que les particules sableuses extraites du sol par simple lévigation sont le plus souvent recouvertes d'un *enduit humo-argileux* de constitution assez complexe. Dans les terres fortes, compactes, où abondent les éléments colloïdaux, la présence de ces *enduits de revêtement* peut fausser les résultats analytiques. Si l'on veut obtenir des dosages plus exacts ou plus concordants, il faut au préalable, avant toute préparation, dégrader les enduits par un décapage à l'acide oxalique étendu. D'autre part, nous avons reconnu que la séparation des *matières limoneuses* et des *matières argileuses* s'effectuait toujours avec plus de rapidité et de façon plus parfaite au moyen de la centrifugation. Ces diverses considérations nous ont amené tout naturellement à rechercher une nouvelle méthode d'analyse physique des terres arables comportant les opérations suivantes :

1° Dosage du calcaire et décapage de la terre fine par l'acide oxalique;

(¹) Peut-être même Grafe est-il un peu trop absolu en n'admettant pas la possibilité d'une production d'anthocyane, au moins en petite quantité, à partir des composés phénoliques préexistants. Je crois que la restriction que j'introduisais dans mon hypothèse en 1909, et que je confirmais en 1910, doit être conservée : il est probable que, lorsque les conditions nécessaires à la formation de l'anthocyane sont réunies dans la cellule, les composés phénoliques peu colorés qui préexistent, se trouvant dans un milieu favorable à cette formation, sont eux-mêmes modifiés et transformés en pigments rouges, au moins en partie.

(²) *Comptes rendus*, t. 149.

2° Dissolution des matières humiques et séparation des sables par sédimentation;

3° Séparation des composants limoneux et colloïdaux par centrifugation;

4° Dosage des colloïdes minéraux et des composés humiques.

a. Dosage de carbonates et décapage de la terre fine. — Suivant la richesse présumée du sol en calcaire ou en humus, on pèse 2^g à 5^g de terre fine sèche pour procéder au dosage de l'acide carbonique, au moyen du calcimètre, en employant une quantité d'acide oxalique sensiblement égale au poids de la matière attaquée. Après avoir noté le volume de gaz carbonique dégagé, on exprime le résultat en calcaire et l'on détermine par le calcul la fraction d'acide oxalique libre pour connaître approximativement la proportion d'eau qu'il faudra ajouter pour obtenir une solution acide à 2 pour 100. Le volume de liquide devra être suffisant pour transvaser la terre dans la capsule où va se faire l'opération de décapage (100^{cm^3} à 250^{cm^3} suivant la quantité de matière et d'acide employés). Cela fait, on porte le tout à l'ébullition et l'on continue l'attaque au bain de sable pendant une demi-heure environ. On reçoit ensuite le résidu sur un petit filtre et on le lave successivement à l'eau azotique (pour dissoudre l'oxalate calcique) puis à l'eau distillée bouillante; au besoin, le liquide filtré pourrait servir au dosage de la chaux et des matières solubles dans la solution oxalique.

b. Dissolution des matières humiques et séparation des sables. — Le résidu terreux, détaché du filtre, est recueilli dans une capsule. Dans cette opération, nous utilisons un jet d'eau ammoniacale, mais en ayant soin d'employer une quantité de liquide n'excédant pas 75^{cm^3} à 80^{cm^3}, on ajoute ensuite 20^{cm^3} d'ammoniaque, on porte à l'ébullition pour faciliter la dissolution de l'acide humique et l'on transvase le tout dans une éprouvette jaugée. Le volume du liquide étant complet jusqu'au trait supérieur (tracé à $0^m,15$), il faut boucher le récipient, agiter la masse et abandonner au repos pendant 2 heures (si l'on veut séparer simplement les matériaux sableux et sablonneux), ou pendant 14 heures (si l'on veut isoler les limons par sédimentation). Pour gagner du temps et abréger les opérations, nous préférons employer le centrifugeur à la séparation des matières limoneuses. Dans ce cas, on décante soigneusement le liquide après un repos de 2 heures. Le résidu sableux est remis en suspension dans de l'eau légèrement ammoniacale (toujours sous la même épaisseur de $0^m,15$) et l'on procède au dosage du *sable grossier* en recueillant le dépôt formé après cinq minutes. On détermine ensuite, identiquement, la proportion de sable en séparant le dernier dépôt après clarification. Dans tous les cas, les résidus sont desséchés à l'étuve et pesés avant et après incinération.

c. Séparation des composants limoneux et colloïdaux. — Le liquide provenant de la première décantation est généralement coloré par de l'humate ammoniacal; il contient en suspension des *colloïdes minéraux* (argile) et les *composants limoneux*, qui doivent être séparés par centrifugation. A cet effet, nous les transvasons dans des tubes spéciaux, s'adaptant au Gerber, qui sont fermés à la partie inférieure au moyen d'une petite coupelle en verre rodé ou en métal inattaquable par l'ammoniaque. Ce dispositif permet de recueillir facilement les dépôts et de les sécher ensuite sans autre manipulation pouvant causer des pertes sensibles. A la vitesse de 800 tours, une cen-

trifugation de 10 minutes suffit pour séparer le limon moyen que nous appellerons *prolimon* ou *isolimon*; il faut ordinairement centrifuger une dizaine de minutes pour bien isoler le surlimon. Dans la pratique courante, nous nous arrêtons au dosage global des matières limoneuses en centrifugeant une quinzaine de minutes à une vitesse moyenne de 1000 ou 1200 tours par minute. Ces opérations n'offrent aucune difficulté; on peut les recommencer plusieurs fois, si les colloïdes sont très abondants, en remettant les matières limoneuses en suspension dans de l'eau ammoniacale.

d. Dosage des colloïdes minéraux et humiques. — Pendant la centrifugation, les composés argileux et colloïdaux restent en suspension dans la solution d'humate ammoniacal; on les coagule facilement au moyen du carbonate d'ammoniaque et l'on peut rassembler le coagulum en centrifugeant le liquide une dernière fois. Les matières se déposent ou se rassemblent dans la coupelle et il n'y a plus qu'à les sécher après décantation. On les pèsera avant et après incinération s'il y a lieu. Les liquides restants sont ensuite évaporés à sec au bain-marie, dans des capsules tarées; le poids de l'extrait correspond à la matière noire ou composés humiques. Par incinération, on y déterminerait la proportion des cendres.

Des recherches comparatives nous permettent d'affirmer que cette nouvelle méthode d'analyse offre de très nombreux avantages. Elle permet en effet d'exécuter en une demi-journée, et avec une très grande exactitude, la séparation complète des composants essentiels du sol, ce qui demandait plusieurs jours avec les anciens procédés. Elle réalise enfin un isolement aussi parfait que possible du limon, du surlimon et des colloïdes minéraux.

Ainsi, la matière argileuse séparée par les procédés ordinaires abandonne toujours une proportion appréciable de surlimon quand on la passe au centrifugeur. Il en résulte évidemment que cette substance (argile brute) consiste en un mélange de matières surlimoneuses et de matières colloïdales. La seule objection qu'on puisse soulever est relative au dosage du calcaire sableux : nous dosons, en effet, le carbonate de chaux sur l'ensemble de la terre fine, alors qu'il serait parfois nécessaire de connaître la proportion de ce corps existant à l'état de *calcaire grossier* et de *calcaire limoneux*; mais cela n'infirme en rien la valeur de notre méthode, étant donnée la possibilité de faire une séparation préalable des sables, avant leur décapage, pour y doser respectivement le carbonate calcique sous ses différents états particulaires.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la digestion de la caséine.*

Note de M. **Louis Gaucher**, présentée par M. Guignard.

Dans une précédente Note (séance du 4 janvier 1909) j'ai montré que, chez le chien, la caséine du lait franchit l'estomac sans y être peptonisée.

C'est seulement dans l'intestin que s'effectue la digestion. Je m'étais servi, pour ces expériences, de chiens porteurs d'une fistule, à la sortie de l'estomac.

J'ai été assez heureux de pouvoir répéter ces expériences sur l'homme. Il s'agit d'un enfant de 14 ans chez qui une fistule avait été pratiquée momentanément en vue d'une opération ultérieure. La fistule se trouvait, non pas dans le duodénum, mais au début du jéjunum.

Le lait donné à l'enfant sortant en partie par cet orifice, il était facile de le recueillir et de suivre toutes les phases de la digestion.

Plusieurs expériences effectuées dans ce sens m'ont permis de faire les constatations suivantes :

Le lait arrive dans le jéjunum 20 minutes environ après qu'il a été absorbé. Il s'écoule tout d'abord à l'état naturel, puis, après quelques minutes, sous forme de petit lait mêlé à de gros caillots de caséine. 40 minutes après l'ingestion, les caillots deviennent de plus en plus petits et le liquide ne tarde pas à être homogène. A ce moment, il tient en suspension des particules de caséine que l'estomac a d'abord coagulée, puis broyée finement. De plus, le liquide, blanc jusque-là, est maintenant coloré en jaune par la bile qui vient de faire son apparition et continuera à s'écouler abondamment, pour entraîner les dernières gouttes de lait.

Ce sont donc bien là les trois phases que j'ai déjà décrites dans la digestion du lait chez le chien :

La première, caractérisée par l'écoulement du lait à l'état naturel, après la traversée de l'estomac ;

La seconde, par la présence de gros caillots de caséine mêlés au petit lait ;

La troisième, par l'écoulement d'un liquide coloré en jaune par la bile et tenant en suspension de fines particules de caséine.

Les expériences effectuées chez l'homme conduisent donc à des conclusions semblables à celles que j'ai déjà formulées :

1° Le lait arrivant dans l'estomac n'y est coagulé qu'un moment après, lorsque le suc gastrique a été sécrété. Une partie franchit donc l'estomac à l'état liquide. Le restant s'y coagule, et les caillots formés sont peu à peu broyés par les contractions de cet organe et réduits finalement en particules très ténues. C'est là, semble-t-il, l'unique rôle de l'estomac. En tout cas, la peptonisation n'a lieu que dans l'intestin et ne s'effectue même qu'après le duodénum.

2° La coagulation du lait dans l'estomac n'est pas nécessaire à sa digestion ; elle paraît même n'être qu'accidentelle, puisqu'une partie seulement du lait s'y coagule. Loin d'être utile, ce phénomène peut, au contraire, nuire à la digestion quand l'estomac n'est pas capable d'effectuer le travail de broyage qui lui incombe.

MORPHOLOGIE DYNAMIQUE. — *La surface alaire, les poids des muscles pectoraux et le régime alimentaire chez les Oiseaux carinates.* Note de MM. **F. Houssay** et **A. Magnan**, présentée par M. Edmond Perrier.

Dans les calculs relatifs aux aéroplanes, on considère le rapport de la surface portante au poids à soulever. Pour des comparaisons étendues entre oiseaux de tailles très diverses, on ne peut utiliser ce rapport qui, contenant une dimension linéaire de l'animal, conduirait, par ce fait seul, à conclure que les plus gros oiseaux sont les moins bien doués pour le vol et cela est manifestement inexact. Sans vouloir faire ici une bibliographie complète, disons cependant que Hartings fut mieux inspiré en étudiant le rapport de la racine carrée de la surface alaire à la racine cubique du poids ; ce rapport lui parut constant. MM. Richet trouvèrent au contraire que le rapport varie de 3,5 à 6.

Nous avons abordé cet intéressant problème de forme d'une façon différente en comparant, chez de nombreux oiseaux, la surface alaire *relative* et le poids *relatif* des muscles pectoraux, signe de la puissance motrice usuelle.

Disons tout de suite que ces muscles, abaisseurs de l'aile, sont toujours de 8 à 15 fois plus pesants que les muscles releveurs ; d'où cette conclusion que l'animal travaille pour abaisser une aile qui se relève presque seule.

Nous appelons *surface alaire relative* le rapport de la surface alaire, mesurée directement en centimètres carrés, à la surface totale calculée par l'expression empirique $k\sqrt[3]{P^2}$ (P étant exprimé en grammes), et *poids relatif des pectoraux* le rapport du poids de ces muscles au poids total P. Dans nos comparaisons la taille de l'animal est complètement et correctement éliminée.

Nous avons effectué nos mesures sur 206 oiseaux répartis en 70 espèces ; dans chaque espèce, contenant plusieurs individus, nous avons pris la moyenne des mesures. Cela étant, rangeons nos espèces en une série telle que le poids relatif des pectoraux y soit croissant, sans nous préoccuper d'aucune autre considération ; puis sur un axe horizontal marquons autant de points équidistants que nous avons d'espèces ; chaque point représentera une espèce désormais placée. Élevons autant d'ordonnées que nous avons d'abscisses et sur chacune portons deux longueurs proportionnelles : 1° au

poids relatif des pectoraux; 2° à la surface alaire relative afférente à l'espèce dont il s'agit. Joignons ensemble tous les points obtenus pour les pectoraux, ensemble tous ceux obtenus pour les surfaces alaires.

La première ligne MP est, par construction, régulièrement ascendante; la seconde est très oscillante, mais les oscillations sont toutes contenues dans une *bande* grisée sur le dessin, manifestement descendante.



D'où il apparaît que la surface portante et la puissance motrice varient en sens inverse.

Notons qu'il ne s'agit pas de faibles écarts sur lesquels il serait dangereux de spéculer. Le poids relatif des muscles pectoraux varie de 85,5 à 306, c'est-à-dire au moins du simple au triple; la surface alaire varie de 6,5 à 30,5 soit du simple au quintuple.

Telle qu'elle se présente, la loi est encore à peine dégrossie; les oscillations de détail indiquent évidemment qu'elle n'est pas seule en jeu et que d'autres conditions viennent troubler son effet, tout de même apparent.

Nous nous sommes d'abord demandé si le régime alimentaire qui influe sur la quantité de plumes, comme l'a montré de la Riboisière, ne pouvait pas aussi influer sur la qualité de celles-ci, élasticité, dureté, etc., et par là intervenir dans la valeur de la surface portante, déranger la précision de son rapport avec la puissance motrice et produire les oscillations accessoires de la courbe figurant la surface alaire. Or, cherchons, sur cette courbe de la surface alaire, tous les points relatifs à des espèces de même régime. Quand nous les aurons trouvés et repérés, joignons-les par un nouveau trait (tracés épais de notre graphique). Nous obtenons ainsi 9 lignes : 1° Rapaces nocturnes; 2° Rapaces diurnes; 3° Piscivores;

4° Omnivores corvidés; 5° Insectivores; 6° Granivores insectivores; 7° Petits échassiers; 8° Palmipèdes herbivores; 9° Granivores.

Malgré qu'il reste encore quelques pointements exceptionnels, ces lignes décomposent avec une régularité satisfaisante notre bande descendante en une série de strates, progressivement décalés vers le bas et vers la droite. Donc le régime alimentaire joue son rôle dans les phénomènes du vol chez les oiseaux et nous sommes conduits avec une continuité évidente des carnivores aux granivores en même temps que des planeurs aux rameurs.

Désirant pénétrer beaucoup plus profondément le sujet nous bornons aujourd'hui notre exposé à ces quelques faits.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la constitution chimique sur la toxicité des nitriles et des amides*. Note de M. **A. Desgrez**, présentée par M. Armand Gautier.

J'ai montré, dans une précédente Note (¹), que les acétylènes cyanés, récemment découverts par MM. Moureu et Bongrand, présentent une toxicité très supérieure à celle du nitrile acétique. Il m'a paru dès lors intéressant de déterminer, d'une manière plus générale, dans quel sens la toxicité des nitriles se trouve modifiée par le caractère de saturation plus ou moins complète de leur molécule. Les recherches que j'ai effectuées par voie intraveineuse chez le lapin et par voie sous-cutanée chez le cobaye ont porté sur trois séries de nitriles : des nitriles acétyléniques (outre le cyanacétylène déjà étudié, j'ai essayé les composés amyl-, hexyl- et phénylpropioliques) ; des nitriles éthyléniques (acrylique, crotonique et cinnamique) ; des nitriles saturés (acétique, propionique, butyrique et caproïque).

Quelques-unes de ces déterminations présentent une difficulté tenant à la très faible solubilité dans l'eau d'un certain nombre de ces nitriles. C'est ainsi que plusieurs n'ont pu être essayés qu'en solution renfermant 14 pour 100 d'alcool, de sorte que les déterminations ainsi effectuées donnent des toxicités supérieures à leurs véritables valeurs et ne sont utilisables qu'au point de vue de la comparaison que je me suis proposé d'établir. Dans un certain nombre de cas, on a eu recours à la dissolution dans l'huile d'olive lorsqu'il s'est agi d'injections hypodermiques. Ces indications étaient nécessaires pour montrer que mes comparaisons ne sont valables qu'entre nitriles dissous dans un même véhicule. D'autre part, tandis que, pour les injections intraveineuses, je me suis pro-

(¹) *Comptes rendus*, t. 152, p. 1707.

posé, suivant la méthode de M. Ch. Bouchard, d'obtenir la mort en un temps voisin de 10 minutes, j'ai dû me borner, pour les injections hypodermiques, à déterminer la mort en un temps quelquefois assez variable, mais, en général, voisin de 12 heures. Le titre des solutions aqueuses et hydroalcooliques a varié, suivant les solubilités, entre 0,15 et 0,40 pour 100, et celui des solutions huileuses entre 0,60 et 1 pour 100. Le Tableau suivant indique, pour chaque corps, les résultats moyens de deux ou trois déterminations rapportés au kilogramme d'animal; le chiffre supérieur donne la toxicité par voie intraveineuse (lapin) et le chiffre inférieur la toxicité par voie hypodermique (cobaye) :

NITRILES.

I. — Acétyléniques.		II. — Éthyléniques.		III. — Saturés.	
»		»		Acétique $CH^3—CN$ (sol. aq.)	2g,65 »
Cyanacétylène $H—C≡C—CN$ (sol. aq.)	0g,0147 0g,048	Acrylique $CH^2=CH—CN$ (sol. aq.)	0g,085 0g,110	Propionique $CH^3—CH^2—CN$ (sol. aq.)	1g,08 »
»		Crotonique $CH^3—CH=CH—CN$	0g,06 (sol. hydroalcool.) 0g,23 (sol. huil.)	Butyrique $CH^3—CH^2—CH^2—CN$	0g,98 (sol. aq.) 0g,10 (sol. hydroalcool. inj. intravein.)
»		»		Caproïque $CH^3—(CH^2)^4—CN$	0g,042 (sol. hydroalcool.) 0g,31 (sol. huil.)
Phénylpropiolique $C^6H^5—C≡C—CN$	0g,010 (sol. hydroalcool.) 0g,11 (sol. huil.)	Cinnamique $C^6H^5—CH=CH—CN$	0g,034 [1] (sol. hydroalcool.) 0g,13 (sol. huil.)	Hydrocinnamique $C^6H^5—CH^2—CH^2—CN$	0g,039 (sol. hydroalcool.) 0g,15 (sol. huil.)
Amylpropiolique $C^5H^{11}—C≡C—CN$	» 0g,19 (sol. huil.)	»		»	
Hexylpropiolique $C^6H^{13}—C≡C—CN$	» 0g,14 (sol. huil.)	»		»	

(1) M. E. Fiquet a trouvé 0g,028 (*Comptes rendus*, t. 130, p. 942).

Les deux nitriles amyl- et hexylpropioliques n'ont pas été essayés par voie intraveineuse en raison de leur insolubilité presque totale dans le mélange hydroalcoolique.

Les déterminations consignées dans le Tableau précédent établissent que les nitriles non saturés sont plus toxiques que les nitriles saturés contenant le même nombre d'atomes de carbone. Dans la série des nitriles non saturés, les acétyléniques présentent une toxicité plus grande que les éthyléniques. On remarquera que les nitriles saturés sont, ainsi que M. A. Gautier l'a observé le premier, relativement peu toxiques. Lorsque les nitriles renferment le groupement aromatique C^6H^5, la différence de toxicité est moins accentuée que dans la série grasse entre les trois séries de nitriles. A un autre point de vue, mes déterminations confirment la démonstration déjà faite par MM. Heymans et Masoin de l'augmentation de la toxicité avec le poids moléculaire. Enfin, quand la comparaison porte sur des nitriles de poids moléculaire à peu près égal, ce sont les nitriles aromatiques qui se montrent le plus toxiques.

La toxicité plus élevée des nitriles non saturés pourrait s'expliquer en admettant la formation, dans l'économie, d'un nitrile à fonction alcool en position α qui est, ainsi que l'a montré M. Verbrugge, plus toxique que le nitrile correspondant à fonction simple. On sait d'ailleurs qu'un tel nitrile à fonction alcool secondaire, comme le nitrile lactique, perd facilement une molécule d'acide cyanhydrique. Mais, avant d'adopter cette hypothèse, j'ai cru devoir rechercher si la toxicité de ces corps ne dépend pas surtout de leur caractère de non saturation. Dans ce but, j'ai déterminé la toxicité des amides correspondant à quelques-uns des nitriles précédents. L'injection intraveineuse des solutions hydroalcooliques a donné les résultats suivants qui, comme dans le cas des nitriles injectés en même solution, ne sont que proportionnels aux toxicités vraies de ces amides :

	Toxicité.
Acrylamide $CH^2 = CH - CONH^2$	0^g,19
Amide cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CONH^2$	0,062
Amide amylpropiolique $C^5H^{11} - C \equiv C - CONH^2$	0,036
Propionamide $CH^3 - CH^2 - CONH^2$	0,23
Amide hydrocinnamique $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CONH^2$	0,09
Amide hexylpropiolique $C^6H^{13}\,C \equiv C - CONH^2$	0,029

Quelques injections sous-cutanées des solutions huileuses, faites comme contrôle, ont donné des résultats de même sens.

Le caractère de non saturation augmente donc la toxicité des amides

comme celle des nitriles et il n'est, dès lors, pas nécessaire, pour expliquer la plus grande toxicité des nitriles non saturés, de supposer qu'ils fixent d'abord de l'eau et perdent ensuite une molécule d'acide cyanhydrique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Considérations nouvelles sur la maladie de l'amertume des vins dans ses rapports avec la fermentation acrylique de la glycérine.* Note [1] de M. E. **Voisenet**, présentée par M. Armand Gautier.

Dans de précédentes Notes [2], j'ai mis en évidence la coexistence de l'acroléine et du ferment de Pasteur dans les vins devenus ou en voie de devenir amers, et j'ai montré que cette aldéhyde résulte d'une fermentation déshydratante de la glycérine.

L'acroléine, ainsi formée, subit plus ou moins rapidement, selon les conditions du milieu, nombre de métamorphoses : les unes, tenant à son caractère essentiel d'aldéhyde, telles que, acidification, polymérisation, acétalisation, résinification, union à la matière colorante; les autres, dues à son altérabilité en solution aqueuse avec formation d'acides volatils.

Ces destinées de l'acroléine aboutissent à une grande disproportion entre la quantité de glycérine transformée par le travail microbien et celle de l'aldéhyde présente dans le vin. Même lorsque la maladie est ancienne, la proportion de glycérine consommée peut être inférieure à la moitié de la quantité primitivement contenue dans le vin sain : le dosage de cet élément, dans un vin très amer et dans le même vin conservé dans une cave différente et non altéré, m'a donné les résultats suivants :

Analyse. Mai 1911.	Glycérine par litre.
Vin sain. Récolte 1893	$7^g,65$
Vin amer. Début de la maladie, 1902	$3^g,92$

Dans les vins amers, l'acroléine existe vraisemblablement en grande partie à l'état d'acétal éthylique; car, la distillation d'un tel vin, même acidulé par un acide minéral, donne un produit beaucoup moins irritant que celui d'un liquide de culture artificielle, à teneur égale en acroléine, estimée par le réactif protéique acide : c'est aussi probablement cet acétal qui communique une odeur spéciale aux vins amers.

La résinification de l'acroléine libre, polymérisée ou acétalisée, s'opère facilement : l'air modifie par oxydation les propriétés de la substance en voie de métamorphose.

(1) Présentée dans la séance du 23 octobre 1911.

(2) *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 1614; t. 151, 1910, p. 518; t. 153, 1911, p. 363.

Cette transformation s'effectue en liqueur acide, ou sous l'action de sels minéraux dissous, voire même au sein de l'eau distillée : ainsi, les solutions de cette aldéhyde jaunissent en présence de la crème de tartre, et cette coloration se produit aussi dans les liquides de culture. Le ferment de l'amer lui-même paraît faciliter cette résinification.

En chauffant au bain-marie des solutions très faibles d'acroléine, même à $\frac{1}{50000}$, en milieu purement aqueux ou additionné de crème de tartre, on observe la production rapide d'une coloration jaune; l'aldéhyde acétique reste intacte dans les mêmes conditions. En augmentant la dose d'acroléine on peut préparer une quantité suffisante de résine pour en permettre l'étude. Comme les précédentes, les liqueurs jaunes ont une saveur douceâtre; après évaporation et purification, on obtient un produit sirupeux orangé, soluble dans l'eau acidulée ou alcoolisée, dans le chloroforme, peu soluble dans l'acétone, insoluble dans l'éther : sa saveur est très amère ; une trace dissoute dans un vin franc de goût lui communique l'amertume caractéristique des vins atteints de la maladie de ce nom. De plus, les solutions dans l'eau acidulée et alcoolisée, primitivement limpides, jaunes et amères, soumises à l'action d'un courant d'air ou d'oxygène, se troublent, déposent à la longue, tandis que le liquide perd de sa couleur et n'offre plus de saveur nettement amère: le dépôt lui-même est insipide.

Comme aldéhyde, l'acroléine se combine avec la matière colorante en donnant rapidement une laque plus ou moins soluble, suivant la nature du vin, sa composition et la température: il est probable que cet autre composé à origine d'acroléine, formé de constituants très oxydables, subit avec le temps une altération de l'ordre des précédentes et contribue aussi à la production du goût amer.

Tous ces faits s'accordent bien avec la description des caractères organoleptiques de Vergnette-Lamothe et les observations microscopiques de Pasteur relativement à la maladie de l'amertume :

« Odeur *sui generis*, couleur moins vive, jaunissement, précipitation de la matière colorante ; goût d'abord fade, vin qui *doucine*, puis saveur amère : nodosités incrustant les filaments du bacille, dissoutes par l'alcool et les acides avec coloration orangée. »

Ces incrustations sont vraisemblablement dues au dépôt sur les articles, de la matière colorante coagulée par l'acroléine avec entraînement de substances résinoïdes. Enfin, conjointement à ce revêtement du bacille, qui paralyse son développement dans un milieu dont la composition est devenue aussi très défavorable à sa vitalité, l'altération de la résine, conduisant à un produit insoluble et dénué d'amertume, rend également compte de cette autre observation de Pasteur, concernant l'amélioration au moins relative de certains vins primitivement très malades.

L'acroléine et surtout ses acétals suffisent à communiquer aux vins, où végète le ferment de l'amer, le goût du début de la maladie.

En ajoutant à un vin sain une trace d'acétal éthylacrylique, on lui imprime une saveur, d'abord fade, puis légèrement piquante. Un vin de Gamay m'a offert un exemple

remarquable de cette observation : à mon premier examen, ce vin, présentant une culture de bacille abondante et jeune, n'était pas encore amer et contenait 180^{mg} d'acroléine par litre ; sa dégustation me permit d'y reconnaître la présence de cette aldéhyde avant tout examen microscopique ou chimique : ce vin n'est devenu amer qu'un an après cet essai, et l'acroléine y figurait encore à la dose de 140^{mg} par litre.

En résumé : la fermentation acrylique de la glycérine est au moins l'un des procès essentiels que subit le vin, quand il tourne à l'amer; et ses produits immédiats ou secondaires suffisent à expliquer les phénomènes d'observation directe, au cours de la maladie.

Cette conclusion dégagée des études précédentes relie étroitement la cause et l'effet le plus saillant, le ferment et la saveur, et vient à l'encontre d'idées émises par Wortmann, qui réfute l'opinion de Pasteur et attribue la cause de la maladie, hypothétiquement d'ailleurs, à l'action de champignons divers, dont les diastases oxydantes attaqueraient les matières tanniques et colorantes en les transformant en substances amères.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude chimique et physiologique de la glande hépatique des bovidés.* Note de MM. **A. Daniel-Brunet** et **C. Rolland**, présentée par M. Armand Gautier.

La glande hépatique des bovidés n'a été jusqu'ici étudiée qu'accessoirement, les recherches des auteurs portant surtout sur les foies et les biles d'hommes, de chiens, de rongeurs.

Pour ne parler que des seuls bovidés, nous n'avons trouvé dans nos recherches bibliographiques que de rares chiffres se rapportant seulement à deux ou trois composants de leur bile ou de leur foie. Certains se rapportent à des éléments si peu précis, tels que *mucus*, que nous n'avons pas cru devoir les signaler ici. Nous avons déterminé nous-mêmes toutes les données suivantes, et nos modes opératoires nous permettent d'affirmer la constance des résultats obtenus. Nos chiffres d'extraits, cendres, glycogène, etc., sont rapportés à 1000^{g} de substance fraîche :

I. — Bile.		Berzélius.	Joung.	Wiedenbusch.
Contenu des vésicules	395^{cm^3} à 630^{cm^3}	»	»	»
Densité à +17°	1024 à 1027	»	»	»
Extrait dans le vide	90,30 à 90,50	»	»	»
Extrait à 100°	88,50 à 92,50	95,60	»	»
Extrait à 110°	86,80 à 89,60	»	»	»

I. — Bile.				Berzélius.	Joung.	Wiedenbusch.
Cendres	12,50	à	14,30	»	»	»
Chlorures en NaCl	2,38	à	2,68	»	»	3,6
Phosphates en P^2O^5	1,31	à	1,58	»	»	»
Azote total	2,3	à	2,5	»	»	»
Fer	0,016	à	0,018	»	0,045	0,18
Résidus gras	27,80	à	28,80	»	»	»
Sels biliaires (taurochol. et glycochol. de soude)	15,30	à	15,80	»	»	»
Nucléoprotéide biliaire	1,15	à	2,25	»	»	»
Lipoïdes	1,100	à	2,130	»	»	»
Soit :						
Cholestérines	0,410	à	0,813	»	»	»
Lécithines et savons neutres	0,690	à	1,317	»	»	»

II. — Foie.				Bibra.		
Eau	689	à	755,20	713,9	»	»
Cendres (exemptes de C)	16,20	à	20,49	»	»	»
Glycogène	28,80	à	83,40	62,50	»	»
Urée	0,615	à	0,683	»	»	»
Phosphates en P^2O^5	2,90	à	3,48	»	»	»
Chlorures en NaCl	1,95	à	2,86	»	»	»

Les matières organiques sont très longues à détruire ; elles présentent la même résistance que les matières organiques du sang.

Les chlorures ont été dosés par la méthode Volhard, les phosphates par le sel d'urane, le fer colorimétriquement (Lapicque).

Il nous a été impossible de doser la bilirubine ou la biliverdine.

Les procédés qui nous permettent de séparer les cholestérines des lécithines sont de deux sortes :

1° Procédé par saponification ;
2° Emploi de l'alcool à 95° et de l'acétone.

Le glycogène a été dosé par saccharification ([1]). Nous avons indiqué les chiffres extrêmes ; dans le plus grand nombre des cas étudiés, la teneur en glycogène était de 70 à 80 pour 1000.

([1]) M. A. Gautier a toutefois fait observer que ce procédé donne toujours des chiffres trop élevés (voir *Comptes rendus*, t. 129, p. 701).

	Nombre d'expériences.
Bile	49
Foie	21

Ces chiffres donnent les quantités rapportées au kilogramme.

Pour le dosage de l'urée, nous avons traité le foie par l'alcool à 1 pour 1000 d'acide acétique; concentration au vide; reprise par l'eau bouillante.

En marge de cette étude, de Chimie physiologique, nous tenons à faire la remarque suivante :

Le contenu des vésicules biliaires prélevés sur des animaux dans les abattoirs de Paris présente un aspect généralement verdâtre ; nous avons cependant remarqué la couleur rougeâtre de beaucoup d'entre elles; ceci nous a amenés à supposer un état fébrile chez les animaux et à prendre leur température avant leur entrée dans les échaudoirs. Un examen répété sur un grand nombre de sujets nous a fait constater, en effet, que la température dans le plus grand nombre des cas était plus élevée que la normale. Alors que cette température doit varier entre 38° et 38°,5 il est rare qu'elle soit inférieure à 38°,7 et atteint fréquemment 39° et parfois 39°,2, 39°,3.

Quelle que soit la raison de cet état fébrile qui doit certainement provenir du changement d'existence et du jeûne prolongé, il y a là matière à retenir l'attention au point de vue de la santé et de l'hygiène publiques.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la chlorose expérimentale du maïs.* Note de M. P. Mazé, présentée par M. A. Müntz.

Mes recherches sur la végétation du maïs en solution nutritive privée de microbes, m'ont donné l'occasion d'observer de nombreux cas de chlorose spontanée ou provoquée.

J'ai pu acquérir ainsi la certitude que la chlorose végétale ne définit pas un état pathologique. Elle est due à l'atténuation de l'activité chlorophyllienne, fonction très sensible aux influences les plus diverses: les conditions météorologiques défavorables, l'excès de substances minérales ou organiques solubles, l'invasion parasitaire, la privation de certains éléments minéraux produisent la chlorose du maïs.

Parmi ces causes, je n'envisagerai ici que la dernière, la seule qui présente un réel intérêt pratique.

Dans la solution suivante (I), où le maïs peut se développer jusqu'à la

maturation des graines, supprimons un des éléments comme Mg, Fe, S, Cl, etc., auxquels les praticiens accordent peu d'attention :

I.

Azotate d'ammonium.....	0^g,235	Chlorure de zinc........	0^g,05
Phosphate bipotassique..	0,5	Silicate de potassium...	0,05
Sulfate de magnésium....	0,2	Chlorure de manganèse..	0,05
Sulfate ferreux..........	0,1	Carbonate de calcium...	2
Chlorure de calcium.......	0,1	Eau distillée pure......	1000

Les solutions privées de soufre ou de fer sont les seules qui provoquent la chlorose du maïs ; la solution sans soufre est ainsi composée :

II.

Azotate d'ammonium.....	0^g,235	Azotate de zinc..........	0^g,05
Phosphate bipotassique...	0,5	Azotate de manganèse..	0,05
Chlorure de magnésium...	0,15	Silicate de potassium...	0,05
Azotate ferreux..........	0,1	Carbonate de calcium...	2
Azotate de calcium......	0,1	Eau distillée pure......	1000

La solution sans fer est la même que la solution I dans laquelle on supprime simplement le sulfate ferreux.

Les pieds de maïs placés dans ces solutions se développent pendant les quinze premiers jours, comme dans les solutions témoins ; les deux premières feuilles possèdent une couleur normale ; au bout de ce temps, la chlorose apparaît sur les feuilles suivantes dans la solution privée de soufre. Dans la solution sans fer, elle est plus tardive ; elle débute par la base de la deuxième paire de feuilles et s'étend ensuite à toutes celles qui se forment ultérieurement. Les deux séries de plantes offrent alors un aspect identique ; elles demeurent chétives ; la tige reste grêle ; elle ne porte qu'un embryon d'épis mâles et pas d'épi femelle.

Le parenchyme des feuilles chlorotiques est très mince, presque transparent ; les conséquences de la chlorose ne se bornent donc pas à un simple phénomène de décoloration ; elles se traduisent encore par une insuffisance manifeste de la nutrition cellulaire.

A l'examen microscopique, on constate que les cellules renferment quelques rares chloroleucites vides d'amidon, à peine teintés de jaune.

Si l'on introduit dans la solution nutritive l'élément qui lui fait défaut, les feuilles reprennent, bien entendu, leur couleur verte et la plante toute sa vigueur.

Mais on peut montrer, d'une manière plus probante, que la chlorose est due à la privation de soufre ou de fer et non à une influence médiate de ces deux corps.

Pour cela, il suffit de déposer une gouttelette de solution de sulfate d'ammonium à 0,5 pour 1000 sur une feuille décolorée par privation de soufre, et de la laisser s'évaporer sur place. Trois jours après, la couleur verte est nettement apparente à l'endroit où se trouvait la goutte. La couleur s'accentue avec le temps et s'étend en tache d'huile aux cellules avoisinantes; mais elle n'envahit jamais une surface plus grande que trois à quatre fois celle de l'empreinte. La tache verte persiste jusqu'à la mort de la feuille.

Les mêmes résultats s'observent avec une solution d'azotate de fer, employée de la même manière pour traiter les feuilles rendues chlorotiques par privation de fer.

Si le traitement est fait à l'obscurité, la chlorophylle ne se forme pas.

On peut déduire de ces résultats les deux conclusions suivantes :

1° Le soufre ou le fer absorbés par les feuilles chlorotiques sont fixés par les cellules végétales et incorporées aux substances protoplasmiques, puisqu'ils ne circulent pas dans la sève;

2° Les quantités de soufre et de fer nécessaires à la plante ne sont pas négligeables si quelques cellules suffisent pour absorber et assimiler celles que renfermaient les gouttelettes déposées sur les feuilles.

On sait que la chlorose a été attribuée jusqu'ici, au manque de fer et le plus souvent l'expérience a justifié cette opinion, puisque la chlorose cède à un traitement ferrique. Mais on a toujours utilisé du sulfate de fer, de sorte qu'on doit se demander si l'on n'a pas, de cette manière, remédié plus souvent à la pénurie de soufre qu'à la disette de fer.

On sait aussi que le calcaire joue un rôle très sensible dans la chlorose de la vigne. Des pluies persistantes, survenant au printemps, peuvent provoquer la chlorose de la même plante, particulièrement dans les sols calcaires. L'action du calcaire s'explique par une absorption exagérée de bicarbonate de calcium, et ce qui le prouve, c'est que les tissus malades sont chargés de cristaux d'oxalate.

Cependant, le mal cède presque toujours à un traitement au sulfate de fer. Ce résultat ne s'accorde pas avec le rôle attribué au calcaire. Le traitement sulfo-ferrique se justifie au contraire par les faits que j'ai exposés. Mais ce n'est pas le fer qui fait le plus souvent défaut ; c'est le soufre, car le calcaire insolubilise le fer et désulfurise la terre en raison de la solubilité non négligeable du sulfate de calcium.

Le verdissement de la vigne à la suite de traitements sulfo-cupriques, l'influence du plâtrage et des sulfatages sur les légumineuses, l'exaltation

du coloris des fleurs par le sulfate d'ammonium et les engrais organiques riches en soufre, s'expliquent de la même manière.

Mais, je le répète, la chlorose apparaît sous l'influence de causes multiples, et il est possible que la chaux en excès, en présence de soufre et de fer, puisse la produire; ce serait le cas des plantes calcifuges; mais il est vraisemblable que le soufre et le fer n'auraient aucune action sur cette chlorose. L'expérience tranchera, je l'espère, ces questions intéressantes.

La privation de chlore, de magnésium, de silicium, etc. ne produit pas de chlorose chez le maïs.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur les microbioïdes.*
Note de M. **Raphaël Dubois**, présentée par M. Henneguy.

Dans un Livre qui vient de paraître [1], l'auteur assimile mes *cultures minérales de microbioïdes du baryum* [2] aux Xénophyophores de F.-E. Schulze, c'est-à-dire à des Rhizopodes abyssaux : cette opinion lui est absolument personnelle et je désire qu'il ne se produise aucun malentendu au sujet de ce que j'ai publié sur les *microbioïdes* [3].

Je n'ai jamais prétendu, comme on l'a dit, que j'avais créé de la *vie*, d'abord parce que je ne sais pas où elle commence ni où elle finit, ni même si elle commence ou finit quelque part, ce que je ne crois pas cependant. Pour moi, elle se prolonge au delà de la cellule et même des parties organisées constituantes de celle-ci. Les colloïdes actifs auxquels elle doit la plus grande partie de son activité physiologique, les zymases montrent encore quelque chose de vivant. En effet, toutes ou à peu près toutes les influences qui agissent sur la substance vivante, dont elles sont issues, agissent semblablement sur elles. La luciférase, une fois formée par la cellule, n'a plus besoin d'elle pour fournir la lumière physiologique [4] qu'on a cru si longtemps résulter d'une mystérieuse activité vitale de la cellule. On peut en dire autant de l'alcoolase, de la purpurase, etc.

---

(1) *L'Univers être vivant*, par le Dr Martin Kuckuck, de Saint-Pétersbourg, Ouvrage en français de 650 pages, avec 77 figures, chez Kündig, 11, Corratrie, Genève.

(2) *Cultures minérales sur bouillon gélatineux* (*Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. LVI, 1904, p. 805).

(3) *Remarque.* — J'ai substitué le mot *microbioïde* au mot *éobe*, parce que ce dernier avait été mal interprété.

(4) Voir *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 690.

On sait aussi que certains colloïdes métalliques, tels que la *zymasoïde* du platine, possèdent plusieurs propriétés des véritables zymases. Enfin, comme tous les colloïdes, les ferments dits, à tort, *non figurés* le sont en réalité sous forme de granulations pouvant prendre la forme de *vacuolides*, éléments primordiaux dont dérivent les mitochondries et même les leucites.

Les microbioïdes aussi peuvent prendre à un moment donné la forme vacuolidaire. Voici en résumé ce que j'ai écrit à leur sujet :

1° Les *radiobes* de Butler Burke, de Cambridge, sont des microbioïdes du baryum que j'ai obtenus et signalés un an avant lui, en 1904, et dont j'ai présenté des photographies à la Société de Biologie (¹). M. Burke a eu tort de leur donner le nom de *radiobes*, puisqu'on les obtient aussi bien par le chlorure ou le bromure de baryum qu'avec les composés mal définis dénommés chlorure ou bromure de baryum et de radium. Dans un cas comme dans l'autre, on n'obtient jamais qu'une seule espèce de microbioïdes, ce qui prouverait que le radium n'en produit pas, à moins que l'on admette que le radium soit un état allotropique du baryum retournant à l'état inactif dans les milieux colloïdaux. Ce qui est expérimentalement prouvé, c'est que le sel le plus lumineux de baryum et de radium cesse de briller après avoir fourni des microbioïdes.

L'explication proposée par Ramsay de la formation des radiobes de Burke est donc également inacceptable.

2° D'une parcelle de chlorure de baryum déposée à la surface d'un gel organique (gélatine ou agar-agar) partent aussitôt une innombrable quantité de corpuscules agités d'un mouvement non brownien, mais tourbillonnaire : elle peut en fournir, en surface, en quelques minutes jusqu'à 122500 et l'on en peut compter jusqu'à 6500 au compte-globule par millimètre carré. Ils peuvent s'éloigner de 5^{mm} de leur point de formation, soit en surface, soit en profondeur : cette désagrégation d'un cristalloïde en présence d'un colloïde doit donc être accompagnée d'une libération considérable d'énergie.

3° D'abord très petits, ces corpuscules grossissent jusqu'à atteindre en moyenne un diamètre de 5^{μ} en 40 minutes, puis leur croissance s'arrête comme chez les cellules ou chez les organismes adultes.

4° On en trouve qui paraissent avoir subi une véritable segmentation en 3, 4 segments et plus jusqu'à prendre l'aspect *morula*. On peut se demander, il est vrai, si ce ne sont pas des corpuscules formés autour de centres d'attraction rapprochés, qui se sont accolés et déformés par pression réciproque, mais n'en peut-on dire autant de la segmentation vraie. Chez d'autres enfin, on observe quelque chose qui ressemble à des conjugaisons d'algues monocellulaires (²).

5° Autour du point de contact du cristalloïde et du gel colloïdal, se forme une nébuleuse régulière hémisphérique ressemblant, à s'y méprendre, à une colonie micro-

(¹) *Loc. cit.* et *La création de l'Être vivant*, discours de la séance solennelle de rentrée de l'Université de Lyon, novembre 1904.

(²) *Sur un phénomène de simili-conjugaison chez les microbioïdes* (*Bull. de la Soc. de Biol.*, t. LXII, 1907, p. 198).

bienne. Au microscope, la ressemblance devient plus frappante encore, car on distingue qu'il s'agit bien d'une colonie et qu'elle est formée d'une multitude de petits corps arrondis ressemblant à des micrococques : ce sont les *microbioïdes des cultures minérales*. Chez les plus jeunes et surtout dans les gels peu consistants, on distingue au centre une vacuole de densité différente de la substance périphérique. Finalement, ces vacuolides organico-minérales deviennent cristallines, comme font les colloïdes vivants qui se transforment par l'usure ou la mort en cristalloïdes. Les microbioïdes jeunes ne sont ni des cristaux, ni des corps amorphes : ils ont une forme définie, une structure ; ils sont *organisés*, ce sont de petits organites.

6° L'addition de chlorure de baryum au bouillon chaud et encore liquide donne naissance à un précipité de sulfate de baryum, mais il est très fin et complètement amorphe. Ce bouillon est *stérilisé*, c'est-à-dire qu'un cristal de chlorure de baryum déposé à sa surface ne donne plus de microbioïdes. L'action organisatrice des ions du baryum sur le colloïde est perdue, mais cela ne prouve pas, comme on l'a dit, que les microbioïdes soient des granulations de sulfate de baryum. En effet, si l'on dépose à la surface du bouillon *stérilisé* un cristal de sulfate de soude, on n'obtient pas davantage de microbioïdes, ce qui devrait arriver s'ils étaient le résultat d'une précipitation du baryum par l'acide sulfurique seulement.

Les microbioïdes ne sont pas sans analogie avec les corpuscules de Harting, mais ils ne lui sont pas identiques. Une fois formés ils ne donnent plus naissance à des colonies nouvelles comme font les microbes après ensemencement et ils peuvent prendre naissance dans des bouillons additionnés de substances organiques antiseptiques.

J'ai obtenu, il y a de nombreuses années ([1]), des imitations de cellules pavimenteuses avec noyaux en voie de segmentation, au moyen de savons calciques. Je n'ai jamais prétendu qu'elles fussent vivantes, pas plus que mes microbioïdes de baryum. Mais je constate chez ces derniers la *naissance*, un *arrêt en stade adulte*, le *mouvement propre*, des apparences de *segmentation* et même de *conjugaison*, une *structure* morphologique, c'est-à-dire *l'organisation*, enfin la *transformation ultime en cristalloïde* comme dans le bioprotéon ou substance dite vivante.

Comme en 1906 ([2]), je conclus que la découverte des microbioïdes de baryum est importante parce qu'elle rapproche l'« animé » de l'« inanimé », ce qui vit de ce qui ne vit pas, et fait faire ainsi un pas à la synthèse générale des lois naturelles, mais encore que c'est un phénomène physique ou physico-chimique nouveau d'où peuvent découler des découvertes intéressantes.

([1]) Voir *Leçons de Physiologie générale et comparée*, p. 280, Paris, Masson ; 1898.

([2]) *Sur la prétendue génération spontanée par les radiobes* (*Comptes rendus de l'Association française pour l'Avancement des Sciences*, Congrès de Lyon, 1906, p. 472).

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de la houille en Franche-Comté, à Saint-Germain, près de Lure (Haute-Saône).* Note [1] de M. **Fournier**, présentée par M. Pierre Termier.

Le Massif du Mont de Vanne, qui limite du côté du nord le bassin actuellement exploité de Ronchamp, forme une aire anticlinale constituée par les schistes du Culm et du Dévonien, et par des roches éruptives (porphyrites augitiques). Au nord-ouest et à l'ouest du Mont de Vanne, s'étend une vaste plaine recouverte par la transgression des dépôts triasiques. On pouvait donc, avec quelque vraisemblance, supposer que cette transgression cachait dans la profondeur une aire synclinale symétrique de celle de Ronchamp par rapport à l'aire anticlinale du Mont de Vanne. Cette aire synclinale devait évidemment s'approfondir dans la direction du sud-ouest et de l'ouest; on avait ainsi des chances de trouver le Houiller à une distance relativement faible de la surface, en se plaçant dans la zone de bordure, et de le trouver à une plus grande profondeur, mais aussi avec une plus grande puissance, en se plaçant au centre du bassin. En nous appuyant sur ces considérations, nous fûmes amené à conseiller l'exécution de deux premiers sondages : l'un dans la zone de bordure, un peu à l'ouest du village de Saint-Germain, l'autre près de la bifurcation des lignes de Lure à Aillevilliers et à Vesoul, au lieu dit *La Brosse*, dans la partie profonde du bassin. Un troisième sondage fut ensuite exécuté à environ 1^{km} au sud du n° 1.

Résultats des sondages. — Le sondage n° 1, près de Saint-Germain, donnait les résultats suivants :

	m
Alluvions jusqu'à	9,20
Argiles et grès *triasiques* jusqu'à	107
Grès rouges *permiens* »	159
Argilolithes et argiles gréseuses du *Permien* jusqu'à	204
Argiles gréso-schisteuses rouge foncé, grises, violettes et lie de vin (Permien inférieur) jusqu'à	220
Houiller, schistes, grès et conglomérats avec couches de combustible, jusqu'à	348
Schistes durs parfois un peu gréseux du *Culm*, jusqu'à	442,50

profondeur à laquelle le sondage fut arrêté le 23 décembre 1908. Plusieurs couches de combustible furent rencontrées dans ce premier sondage, savoir :

---

(1) Présentée dans la séance du 30 octobre 1911.

Veinules de houille	de 225m,30 à 228m,80
Veinules de $0^m,04$	à 236,70
Faisceau comportant une couche de $0^m,60$ au moins	de 240,50 à 241,80 (couche principale à $240^m,50$)
Filets de houille	à 244,25
id.	à 269,25

Dans cet ensemble de 128^m d'épaisseur, de très nombreux végétaux furent rencontrés, appartenant tous à des espèces stéphaniennes. Parmi les plus abondants, il faut citer *Calamites gigas*, *Annularia sphenophylloïdes* avec *Asterophyllites*, *Pecopteris*, *Neuropteris*, *Sphenopteris*, *Tœniopteris*, etc.

Le deuxième sondage, entrepris près de la Brosse, présentait, en résumé, la succession suivante :

		m
Terrains superficiels et *Alluvions* jusqu'à		8,00
Keuper (marnes irisées et cargneules) jusqu'à		3,00
Muschelkalk	»	129,50
Grès bigarré et grès vosgien	»	238,00
Permien (grès et argilolithes)	»	527,75
Stéphanien (non métamorphique) grès gris, schistes et conglomérats jusqu'à		616,50
Conglomérats verdâtres et grès porphyritiques très durs jusqu'à		642,00
Tufs porphyritiques et brèches avec couches bitumineuses	»	811,30
Porphyrites	»	849,00

A 849^m, contact des *porphyrites* avec une *microsyénite*.

A $701^m,20$ les tufs porphyritiques étaient très fortement imprégnés de pétrole. Entre $701^m,20$ et $712^m,40$, ils étaient bitumineux; à $811^m,30$, on rencontrait une nouvelle couche bitumineuse.

D'après mes prévisions le sondage nº 3 devait rencontrer le *Houiller* entre 250^m et 300^m, le traverser sur une épaisseur *beaucoup plus grande* que dans le nº 1, et rencontrer *toutes les couches de combustible* déjà rencontrées dans le premier sondage, mais avec une puissance beaucoup plus grande. La coupe suivante de ce troisième sondage montre que toutes ces prévisions se sont réalisées :

	m
Alluvions, jusqu'à	17,90
Grès bigarrés et grès vosgiens, jusqu'à	199,00
Argilolithes et grès du Permien, jusqu'à	292,00

A 292^m, on pénétrait dans le *Houiller*.

De 296^m à $296^m,50$ on rencontrait *trois couches de houille de* 10^{cm} *d'épaisseur* chacune ;

A $324^m,55$ une couche de *houille de* 94^{cm} ;

A 334^m, une couche de *houille de* 54^{cm} ;

A $337^m,10$, un ensemble correspondant à $1^m,05$ *de houille;*

A $347^m,75$, une couche de *houille de* $0^m,30$;

A $371^m,15$, $372^m,25$, $372^m,30$ on a encore rencontré des veinules de houille; puis

à 380^m on est retombé dans des conglomérats à pâte rouge et des argilolithes ressemblant à celles du Permien, mais renfermant encore des intercalations de schistes noirs avec végétaux stéphaniens.

Les constats de ces diverses couches ont été faits officiellement par le Service des Mines. La couche de 324^m,55 est, sans aucun doute, celle qui, au premier sondage, se trouvait à 240^m,50. Il y a donc un approfondissement de 84^m entre les deux sondages. Celle de 347^m,75 est vraisemblablement celle de 269^m du premier sondage; celles de 372^m,15 à 372,30 correspondent peut-être aux filets rencontrés entre 293^m et 297^m. On peut donc encore espérer trouver un dernier faisceau au voisinage de 420^m.

Au point de vue de la composition, les houilles rencontrées ont présenté à l'analyse une grande analogie avec les houilles de Ronchamp; cette analogie se manifeste aussi dans la structure du bassin. Il est permis d'espérer que les affleurements stéphaniens constatés dans cette région se prolongent assez loin vers l'ouest et le sud-ouest, sous les terrains triasiques transgressifs. Vers le nord, au contraire, leur épaisseur diminue assez rapidement et dans les environs de Luxeuil, notamment à la Gabriotte, où l'on avait fait naguère un sondage, les grès vosgiens sont en contact presque direct avec les granites et les gneiss.

PALÉONTOLOGIE. — *Existence de restes organiques dans les roches ferrugineuses associées aux minerais de fer huroniens des États-Unis.* Note de M. **L. Cayeux**, présentée par M. le Prince Roland Bonaparte.

L'étude des célèbres gisements de fer huroniens des États-Unis que j'ai faite en 1909, grâce à une subvention de l'Académie des Sciences sur le Fonds du Prince Roland Bonaparte, et l'analyse des nombreux échantillons réunis au cours de mon voyage m'ont permis d'observer plusieurs faits nouveaux, lesquels intéressent à la fois la question des faunes les plus anciennes et l'histoire des minerais de fer sédimentaires.

Les matériaux décrits dans la présente Note font partie des *iron-bearing rocks* des géologues américains, c'est-à-dire des formations plus ou moins ferrugineuses auxquelles les minerais proprement dits sont subordonnés. Ce sont, d'une manière générale, des dépôts profondément modifiés dans la suite des temps par une silicification intense. Les recherches que je leur ai consacrées ont été entreprises sous l'empire de deux idées bien différentes :

1. Beaucoup de ces *iron-bearing rocks* sont oolithiques ou l'ont été à un moment de leur évolution. Or l'étude des minerais de fer oolithique, tant

primaires que secondaires de notre pays, nous a appris que de nombreux débris organiques s'associent généralement aux oolithes (¹).

2. L'oxyde de fer conserve admirablement les structures organisées les plus délicates, et il les préserve même de toute destruction au sein de minerais extrêmement anciens, qui ont été le théâtre de nombreuses métamorphoses minérales (²).

En fait, les organismes paraissent avoir pris une part importante à la constitution des roches ferrugineuses du Huronien d'Amérique.

L'étude micrographique des minerais de fer primaires, et celle encore inédite des minerais de fer secondaires de notre pays mettent en évidence le rôle considérable joué par les Encrines dans l'origine première de ces dépôts. C'est à cette même catégorie d'organismes que je crois devoir rapporter une foule d'éléments à la fois ferrugineux et siliceux des *iron-bearing rocks*.

Ces corps réalisent deux manières d'être distinctes, correspondant à deux états de conservation différents.

a. Dans la très grande majorité des cas, ils se présentent, au microscope, sous forme de sections circulaires ou elliptiques, d'un diamètre notablement supérieur à celui des oolithes qui les accompagnent. Avec ces coupes, on rencontre quelques sections subquadrangulaires ou hémicirculaires (³). Les unes et les autres n'appellent l'attention que par leurs dimensions et par leurs caractères morphologiques. Aucune particularité de structure, telle que l'existence d'un canal ou la présence de vestiges de cellules, ne peut être indiquée à l'appui de mon diagnostic.

b. Beaucoup plus intéressantes sont les rares sections qui ont conservé des restes d'une structure cellulaire qui devait exister primitivement dans tous les éléments de la catégorie précédente. Visible aux plus faibles grossissements, cette structure est assez nette, dans quelques individus, pour apparaître très clairement sur des photographies qui n'ont pas subi la moindre retouche. Les cellules, toujours petites et de dimensions généralement variables, sont polygonales et alignées ou non. Le fer, à différents états (magnétite, hématite rouge et greenalite), en constitue les parois. Qu'on se représente un minerai de fer eifélien de l'Ardenne très silicifié (⁴) et surtout un minerai de fer hettangien de Bourgogne très quartzifié, et l'on aura une idée très

(¹) L. Cayeux, *Les minerais de fer oolithique de France*, t. I : *Minerais de fer primaires* (*Étude des gîtes minéraux de la France*, 1909).

(²) L. Cayeux, *Ibid.*, p. 290.

(³) Les sections hémicirculaires correspondent, selon toute apparence, aux points de bifurcation de bras à une seule rangée d'articles, ou peut-être à des articles alternants de bras à deux rangées.

(⁴) L. Cayeux, *Ibid.*, p. 220.

exacte des roches précambriennes en question, abstraction faite de la nature des composés ferrugineux qui épigénisent les dépouilles d'Encrines.

Il est à remarquer que ces débris organiques ne sont point spéciaux à un seul et même gîte; j'en ai reconnu l'existence dans les trois grands districts miniers de Mesabi (Minnesota), de Menominee (Michigan) et de Penokee-Gogebic (Michigan et Wisconsin).

En résumé, je crois pouvoir conclure de mes recherches que l'activité organique était déjà très grande, à l'époque huronienne, dans la région des grands lacs américains. Loin d'être composée d'êtres primitifs, la faune exhumée des roches associées aux minerais de fer est représentée par des vestiges d'*Échinodermes*, c'est-à-dire par des organismes très différenciés qui occupent déjà un rang très élevé dans l'échelle des Invertébrés. Pour apprécier l'intérêt de cette découverte, il suffit de se rappeler que l'étage huronien (le plus ancien de tous les terrains sédimentaires) a été défini dans cette même région des grands lacs, où il n'a fourni jusqu'ici que des *traces*, *pistes* et autres empreintes d'origine problématique.

La séance est levée à 4 heures un quart.

Ph. v. T.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 23 octobre 1911. (Suite.)

L'Univers, être vivant : La solution des problèmes de la matière et de la vie à l'aide de la biologie universelle, par Martin Kuckuck, avec le portrait de M. R. Dubois et 77 figures. Genève, Kündig, 1911; vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Contribution à l'étude des polypiers du Calcaire carbonifère de la Belgique. Le genre Canina, Achille Sallée. (*Nouveaux Mémoires de la Société de Paléontologie et d'Hydrologie;* série in-4°; Mémoire n° 3; 1910.) Bruxelles, Hayez, 1910; 1 fasc. in-4°.

Bibliothèque de l'Observatoire royal de Belgique, à Uccle. *Catalogue alphabétique des livres, brochures et cartes*, préparé et mis en ordre par A. Collard, bibliothécaire; fasc. 1. Bruxelles, Hayez, 1910; 1 vol. in-8°.

Department of Interior. *Report of the Chief Astronomer, for the year ending march* 31, 1909. Ottawa, C.-H. Parmelee, 1910; 1 vol. in-8°.

Zur Bestimmung des Nicotins in Tabakextrakten, von W. KOENIG. (Extr. de *Chemiker-Zeitung*; 1911, n° 58, p. 521.) Coethen, 1911; 1 fasc. in-8°.

La dynamique des anomalies climatiques. Contribution à l'étude des changements de la répartition de la pression atmosphérique aux États-Unis, par H. ARCTOWSKI. Varsovie, 1910; 1 fasc. in-8°.

Tumori, Archivio bimestral fondato da G. FICHERA; anno I, fasc. 1, luglio-agosto 1911. Rome; 1 fasc. in-4°.

Memorias y Revista de la Sociedad cientifica « Antonio Alzate », publicadas bajo la direccion de RAFEL AGUILAR Y SANTILLAN; t. XXVIII, n°s 9-12; t. XXIX, n°s 1-6. Mexico, 1909-1910; 2 fasc. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 30 OCTOBRE 1911.

Annales de l'Observatoire de Paris, publiées sous la direction de M. B. BAILLAUD, Directeur de l'Observatoire; *Observations*: 1893, 1905. Paris, Gauthier-Villars, 1911; 2 vol. in-4°. (Présenté par M. Baillaud.)

Leçons sur les hypothèses cosmogoniques, professées à la Sorbonne, par HENRI POINCARÉ, Membre de l'Académie française et de l'Académie des Sciences; rédigées par HENRI VERGNE. Paris, A. Hermann et fils, 1911; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Calcul des probabilités, par HENRI POINCARÉ, Membre de l'Institut; rédaction de A. QUIQUET, 2e édition, revue et augmentée par l'auteur. Paris, Gauthier-Villars, 1912; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Notices sur ERNEST LEBON. [Recueil factice.] 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Darboux. Hommage de l'auteur.)

ERNEST LEBON. *Mémoires sur les Mathématiques, la recherche des facteurs premiers des nombres, l'histoire des sciences, notamment l'histoire de l'Astronomie.* 1876-1911. [Recueil factice.] 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Darboux. Hommage de l'auteur.)

Essai sur une méthode de comptabilité des chemins de fer, par GUSTAVE PEREIRE; 1re Partie. Paris, Gauthier-Villars, 1911; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)

Société de secours des Amis des Sciences. *Compte rendu du cinquante-quatrième exercice. Quarante-huitième séance publique annuelle tenue le 20 mai* 1911, sous la présidence de M. GASTON DARBOUX. Paris, Gauthier-Villars, 1911; 1 vol. in-8°.

Géologie du bassin de Paris, par M. PAUL LEMOINE; Ouvrage enrichi de 136 figures et 9 planches hors texte. Paris, A. Hermann et fils, 1911; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Termier.)

Les ressources de la France en minerais de fer, par P. NICOU. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1911; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Termier.)

Recherches de parasitologie et de pathologie humaines et animales au Tonkin, par C. MATHIS et M. LÉGER; avec une préface de MM. A. CALMETTE et F. MESNIL, et

14 plantes hors texte. Paris, Masson et Cie, 1911; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Laveran.)

La fécondation chimique (Parthénogenèse artificielle), par JACQUES LOEB; traduit de l'allemand, par ANNA DRZEWINA; édition française revue et augmentée par l'auteur. Paris, Mercure de France, 1911, 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Laveran.)

Annales de l'Institut océanographique (Fondation Albert Ier, Prince de Monaco), publiées sous la direction de M. L. JOUBIN; t. III, fasc. 2-5. Paris, Masson et Cie, 1911; 4 fasc. in-4°.

Travaux du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble, 1910-1911; t. IX, 3e fasc. Grenoble, Allier frères, 1911; 1 vol. in-8°.

Rapport sur les travaux du Conseil départemental d'hygiène et de salubrité des Commissions sanitaires et des autres Services intéressant l'hygiène de la Loire-Inférieure, pendant l'année 1910. Nantes, 1911; 1 vol. in-8°.

Les composés chimiques dans l'espace, par P. PALLADINO; Mémoire présenté au Ve Congrès de la « Società italiana per il progresso delle Scienze, Roma, 1911 ». Pavie, 1911; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

La chimie amusante, sans appareils, à la portée de tous, à l'aide des fleurs et des liqueurs qui peuvent en être extraites, par F. DRONNE. Blois, M. Bourdain, s. d.; 1 vol. in-8°.

Dictionnaire franco-russe composé d'après le dictionnaire de Pierre Larousse, par B.-E. KAMIENSKY [avec une traduction manuscrite de la préface]. Saint-Pétersbourg, Litvinof, 1900; 1 vol. in-4°. (2 exemplaires.)

Extrait du dictionnaire inséparable russo-français et franco-russe qui comprend la réunion des synonymes et des expressions synonymiques, ..., par B.-E. KAMIENSKY. Riga, s. d.; ms. in-4°.

Atlas pittoresque de la France, recueil des vues géographiques et pittoresques de tous les départements, accompagnées de notices géographiques et de légendes explicatives, par ONÉSIME RECLUS. Tome II : *Finistère-Nord*. Paris, Attinger frères, s. d.; 1 vol. in-4°. (Acquisition.)

Almanaque nàutico para el año 1913, *calculado de orden de la superioridad, en Instituto y Observatorio de Marina de San-Fernando para el meridiano de Greenwich*. San-Fernando, 1911; 1 vol. in-4°.

Annales de l'Observatoire royal de Belgique. Nouvelle série : *Physique du Globe*; t. V. fasc. 1. Bruxelles, Hayez, 1911; 1 fasc. in-4°.

Annales de la Société royale zoologique et malacologique de Belgique; t. XLV, avec 1 planche et 1 portrait hors texte, année 1910. Bruxelles, M. Weissenbruch, 1911; 1 vol. in-8°.

Bulletin du Jardin botanique de l'État à Bruxelles; t. III, fasc. 1. Bruxelles, Albert de Boeck, 1911; 1 fasc. in-4°.

Annuaire géologique et minéralogique de la Russie, rédigé par N. KRISCHTAFOWITSCH; t. XIII, livr. 1-2. Novo-Alexandria, 1911; 1 fasc. in-4°.